

NOV 26 1934

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
KARL SCHEEL

91. BAND. 9. UND 10. HEFT

MIT 63 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 14. OKTOBER 1934)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

| | Seite |
|--|-------|
| Kurt Helbig , Photochemische Eigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle. Rotverschiebung der Färbungs-Absorptionsbande durch plastische Verformung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1934) . . . | 573 |
| Edgar Poser , Farbzentren und plastische Verformung von synthetischen Steinsalzkristallen mit Fremdatomen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. August 1934) | 593 |
| S. Mrozowski , Absorptionsmessungen in den Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1934) . . . | 600 |
| Reinhold Fürth und Rudolf Zuber , Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VI. Die Neukonstruktion eines Mikrodiffusionsapparates zur Diffusionsmessung an ungefärbten und gefärbten Flüssigkeiten. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) | 609 |
| Kurt Sitte , Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VII. Über eine Abänderung der Zuber'schen Mikrodiffusionsmethode zur Diffusionsmessung bei sehr kleinen Konzentrationen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) | 617 |
| Kurt Sitte , Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VIII. Zur Theorie der „Grenzschicht“ verdünnter Elektrolytlösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) | 622 |
| Kurt Sitte , Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IX. Experimente über die gegenseitige Diffusion verdünnter Elektrolytlösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934) | 642 |
| Kurt Sitte , Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. X. Theoretische Bemerkungen über die Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1934) | 651 |
| R. Deaglio , Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1934) . . | 657 |
| E. Perucca , Die Konduktanz dünner Metallschichten und die oberflächliche Leitfähigkeit der Metalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1934) | 660 |
| R. Bechmann , Messung der Schallgeschwindigkeit in anisotropen Medien, insbesondere in Quarz mittels piezoelektrischer Erregung. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft, Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934) | 670 |
| Walter Bünger , Über die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1934) | 679 |
| Johannes Jaumann und Viktor Stipa , Eine neue Methode zur Messung der Elektrostriktion von Gasen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1934) | 685 |
| R. C. Majumdar , Die Transportphänomene in einem ionisierten Gas. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1934) | 706 |

Photochemische Eigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle.

Rotverschiebung der Färbungs-Absorptionsbande durch plastische Verformung.

Von Kurt Helbig in Halle a. d. S.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1934.)

Durch wiederholte Ultraviolett-färbung und lichtelektrische Entfärbung wird gezeigt, daß die Färbbarkeit unvorbehandelter synthetischer Steinsalzkristalle bei unveränderter Spektralverteilung und spezifischer Erregbarkeit der Färbungen bis zu einem bestimmten Maximum gesteigert werden kann, das durch irreversible Veränderungen in den Kristallbaufehlern zustande kommt und dem Übergang des Kristallbaues in einen stabilen Gleichgewichtszustand entspricht. Ein ähnlicher, schwächerer Effekt bei Röntgenfärbung beruht demgegenüber auf Zerstörungen im Kristallinnern durch die großen Röntgenquanten, die wieder rückgängig gemacht werden können. Die Anwendung der benutzten Verfahren auf plastisch deformierte Kristalle führt zu folgenden Ergebnissen: a) Der photochemisch-lichtelektrische Gleichgewichtszustand eines Kristalls wird durch plastische Verformung zerstört. b) Die Entfärbungsgeschwindigkeit plastisch deformiert gefärbter Kristalle ist größer als jene von unverformten Kristallen. c) Die Färbungsbande erfährt durch plastische Verformung eine Rotverschiebung, deren Ausmaß für die Druckfestigkeitsgrenze größenordnungsmäßig richtig vorausberechnet werden kann aus der Annahme, daß daselbst an den Kristallbaufehlern elastische Spannungsspitzen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit vorhanden sind.

§ 1. *Einleitung und Aufgabe.* Die auf Goldstein zurückgehenden Färbungen von Salzkristallen mit Ultraviolett, Kathoden-, Röntgen- oder Radiumstrahlen wurden in letzter Zeit vielfach und von den verschiedensten Gesichtspunkten aus näher untersucht (R. W. Pohl, K. Przibram, A. Smekal und deren Mitarbeiter). Wenn man die Färbungen zur *Kennzeichnung der Baufehler* des Kristallmaterials benutzen will¹⁾, muß das zur Herstellung der Farbzentren angewendete Verfahren eine möglichst weitgehende Schonung des Kristallbaues gewährleisten; dies trifft zu bei Bestrahlung mit der *energieärmsten* färbenden Wellenstrahlung, bei „photochemischer“ Erzeugung der Farbzentren durch Ultraviolett²⁾. Die kurzwellige Grenze des Luftultravioletts liegt bei etwa 186 m μ und damit deutlich längerwellig als der langwellige Abfall der starken Eigen-

¹⁾ A. Smekal, Wiener Akad. Anz. 1926, S. 195; 1927, S. 22, 46; Naturwissensch. 16, 760, 1928. — ²⁾ A. Smekal, Phys. ZS. 33, 204, 1932; Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle, Ziff. 10, B, C (Handb. d. Physik, 2. Aufl., Band XXIV/2, Kapitel 5, Berlin 1933).

absorption¹⁾ des Steinsalzgitters. Für Steinsalzkristalle bewirkt somit auch unzerlegtes Luftultraviolett mit Sicherheit *nur Veränderungen an Kristallbaufehlern*²⁾.

Zur optischen Kennzeichnung der Kristallbaufehler wäre es naturgemäß unmittelbarer, die geringe kontinuierliche Ultraviolettabsorption heranzuziehen, deren Vorhandensein die „photochemische“ Farbzentrenbildung durch Luftultraviolett zur Voraussetzung hat. Dieser unmittelbare Weg würde grundsätzlich sogar mehr Einzelheiten bezüglich der Kristallbaufehler liefern, doch wäre es zur Zeit noch nicht möglich, seine Ergebnisse in modellmäßig einfacher Weise auszudrücken³⁾. Demgegenüber bedeutet die Erzeugung „unerregter“ Farbzentren in den Kristallbaufehlern eine Kennzeichnung *ihrer Stellen energetisch stabiler Elektronenanlagerung* und damit eine weitgehende Vereinheitlichung der registrierten Baufehleigenschaften. Energetisch weniger stabile Elektronenanlagerung an Baufehlern ist gleichfalls möglich und ergibt sogenannte „erregte“ Farbzentren. Durch Bestimmung der „spezifischen Erregung“, d. h. des Bruchteils der maximal in „erregte“ Zentren überführbaren unerregten Farbzentren⁴⁾, kann ein photochemisches Maß auch für die *Stellen nicht-stabiler Elektronenanlagerung an den Baufehlern* angegeben werden.

Untersuchungen über die photochemische Färbung und Erregung von Steinsalzkristallen verschiedener Herkunft in Abhängigkeit von der Dauer der Ultraviolettbestrahlung sowie von plastischer Verformung des Kristallmaterials wurden bereits von Schubert und Schröder ausgeführt⁴⁾. Im folgenden erweist es sich als möglich, die früheren Ergebnisse wesentlich zu vertiefen und für *Aussagen über Vorgänge in Kristallbaufehlern* nutzbar zu machen. Eine besondere Aufgabe ergab sich namentlich im Anschluß an die *Zerstörung von Farbzentren durch plastische Verformung* des Kristallmaterials⁵⁾, die mit einer örtlichen Zufuhr von elastischer Energie an die betroffenen Farbzentren verbunden sein sollte; es war festzustellen, ob eine derartige Energiezufuhr auch anderweitig nachweisbar ist und insbesondere in einer Veränderung der spektralen Absorptionsverteilung der Farbzentren zum Ausdruck gelangt⁶⁾.

§ 2. *Photochemische Grundeigenschaften von Schmelzflußkristallen.* Die Ultraviolett-färbung der untersuchten Kristalle erfolgte wie bei Schröder durch das unzerlegte Licht eines sorgfältig konstantgehaltenen Aluminium-

¹⁾ R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930. — ²⁾ Siehe Fußnote 2, S. 573. — ³⁾ Vgl. dazu und zum Folgenden den Handbuchbeitrag von A. Smekal, a. a. O., Ziff. 10, C. — ⁴⁾ H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932. — ⁵⁾ A. Smekal, Wiener Akad. Anz. 1927, S. 46. — ⁶⁾ A. Smekal, Naturwissensch. **16**, 760, 1928.

funkens von 6 mm Länge, vor zerstäubtem Elektrodenmaterial durch Quarzplättchen geschützt, im genau reproduzierbaren Abstand von 10 mm. Die Kristalle waren unbearbeitete Würfelspaltplättchen von etwa $10 \times 5 \times 1,5 \text{ mm}^3$, gelegentlich wurden auch Dicken bis zu 0,7 mm herab gewählt. Bezüglich der auf das sichtbare Spektrum beschränkten Absorptionsmessungen (Fuess-Monochromator, Kaliumphotozelle, Einfaden-elektrometer) sowie der Herstellung und Beseitigung des maximalen „Erregungszustandes“ der Kristallfärbungen darf gleichfalls auf die Schrödersche Untersuchung verwiesen werden. Die im folgenden angegebenen Absorptionskoeffizienten der Färbungen sind in allen Fällen als Differenzen der Kristallabsorptionen im gefärbten und in dem dieser Färbung *vorangehenden* ungefärbten Zustande bestimmt worden. Um ein lichtelektrisches Zusammenflocken der Farbzentren¹⁾ durch das Meßlicht auszuschalten, sind im folgenden nur Färbungen benutzt, deren Absorptionskoeffizienten im Maximum der Färbungsbande bei $465 \text{ m}\mu$ kleiner als $200 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$ sind²⁾.

Das in dieser Arbeit benutzte Kristallmaterial sollte möglichst exakt reproduzierbare Färbungseigenschaften besitzen und rasche Entfärbung zulassen. Nach den Erfahrungen von Schröder mußten demnach Steinsalzkristalle natürlicher Entstehung angeschlossen bleiben. Es wurden aus der Schmelze gezogene Kristalle aus reinstem De Haen-NaCl mit Analysenschein (Fabrikationsnummer 196, „S 2“) benutzt, in besonders angegebenen Fällen auch solche aus reinstem Kahlbaum-NaCl mit Analysenschein („S 4“). Obgleich die Kristallisationsbedingungen möglichst genau innegehalten wurden, fanden sich hinsichtlich ihrer Färbbarkeit *drei* verschiedene Kristalltypen, über die im folgenden noch genauere Angaben zu finden sind: a) „gut“ färbbare Kristalle, b) nicht- oder nur schlecht färbbare, die aber bei Röntgenbestrahlung kräftige Färbungen liefern, und c) Kristalle, die sowohl mit Luftultraviolett als auch mit Röntgenlicht keine sichtbaren bzw. optisch nachweisbaren Färbungen ergeben. Da absichtlich oder unabsichtlich zugeführte Fremdstoffe eine charakteristische Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften zur Folge haben³⁾, die das hier benutzte Kristallmaterial nicht aufwies, müssen die verschiedenen Färbbarkeitsgrade in erster Linie mit Unterschieden in der Vollkommenheit des Kristallwachstums zusammenhängen, wie sie etwa durch unbeabsichtigte Erschütterungen entstehen könnten.

¹⁾ Vgl. E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932. — ²⁾ H. J. Schröder, a. a. O., § 3. — ³⁾ Vgl. etwa W. Metag, ZS. f. Phys. **78**, 363, 1932.

Für die Versuche kamen meist nur „gut“ färbbare Kristalle in Betracht. Die Beständigkeit ihrer Färbungen dem Meßlicht gegenüber wurde in Verbindung mit den „Erregungsmessungen“ dauernd nachgeprüft. Zur vollständigen (lichtelektrischen) Entfärbung eines Kristalls genügte andererseits bereits halbstündige Einwirkung von Bogenlicht, worauf sich die geringe anfängliche Absorptionsverteilung (Streuabsorption) des ungefärbten Kristalls wiederfand.

Wenn die Versuchsplättchen der gleichen, senkrecht zur Wachstumsrichtung gelegenen Schicht einer Schmelzflußkristallbirne *nebeneinander* entnommen waren, stimmten die Absorptionsverteilungen der mit gleicher Ultraviolettosis erzeugten Färbungen innerhalb der Meßfehler quantitativ überein, und zwar ebenso für die unerregten wie für die erregten Färbungen. Die Veränderung des maximalen Absorptionskoeffizienten bei 465 m μ mit zunehmendem Schichtabstand von der Oberseite der „Grundkristall“-

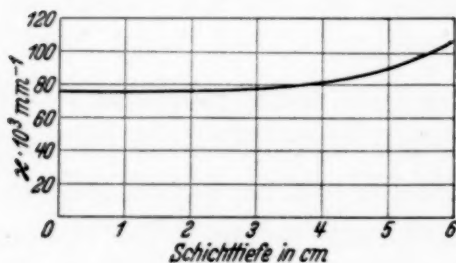


Fig. 1.
Abhängigkeit der photochemischen Färbbarkeit der Spaltplättchen eines synthetischen Steinsalzkrystals (S 2) von der Schichttiefe.

schicht¹⁾ zeigt Fig. 1; für die oberen 2 cm ist die Reproduzierbarkeit der Färbungen somit auch für *hintereinander* gelegene Spaltplättchen sichergestellt. Der weiteren Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit der Schichttiefe entspricht bei unveränderter Dichte²⁾ ein ähnlicher Anstieg der Streckgrenze und Zerreißfestigkeit³⁾ sowie des elektrischen Ionenleitvermögens⁴⁾. Alle diese Erscheinungen beruhen auf dem zunehmenden Einbau von den sich in der Schmelze immer stärker anreichernden Fremdstoffen, wie im Beispiel der Fig. 1 bei den beiden tiefsten Kristallschichten auch an einer deutlich sichtbaren, längerdauernden Phosphoreszenz nach der Ultraviolettbestrahlung zu erkennen war.

§ 3. *Einfluß wiederholter Ultraviolett-färbung und lichtelektrischer Entfärbung auf die Färbbarkeit.* Wird ein unvorbehandelter Schmelzflußkristall mit einer bestimmten Ultraviolettosis gefärbt, lichtelektrisch entfärbt und mit der gleichen Ultraviolettosis neuerlich gefärbt, so stimmen

¹⁾ Siehe A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932, § 4. — ²⁾ J. Köhler, ZS. f. Phys. **78**, 375, 1932, § 3, Tabelle 1. — ³⁾ A. Edner, a. a. O., § 3a, Fig. 3. — ⁴⁾ M. Kassel, Dissertation Halle 1933; ZS. f. Phys. **90**, 287, 1934, § 4, Tabelle 4.

die spektralen Absorptionsverteilungen der Färbungen miteinander überein, die zweite Färbung ist jedoch im allgemeinen *stärker* als die erste Färbung. Wiederholte Färbung und Entfärbung bewirken weitere Zunahmen der Färbbarkeit, bis nach einer bestimmten Anzahl von Wiederholungen ein stationärer Zustand maximaler Färbbarkeit eintritt¹⁾, der zeitlich unbegrenzt haltbar zu sein scheint.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Färbungseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle bei wiederholter Ultraviolett-färbung und lichtelektrischer Entfärbung von der Dauer der färbenden Ultraviolettbestrahlung.

k_u , k_e Absorptionskoeffizienten im Bandenmaximum bei $465\text{ m}\mu$ in 10^{-3} mm^{-1} der unregten bzw. der vollerregten Färbung; sp. E. spezifische Erregung $(k_u - k_e)/k_u$ in Prozent; HB. Halbwertsbreite der unregten Färbungsbande in $\text{m}\mu$.

| Dauer der Ultraviolettbestrahlung in Min. | Färbungs-Daten | Nummer der Färbungen | | | | | | | | | | Mittelwerte | | Zunahme von k_u |
|---|----------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|------|-------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | sp. E. | HB. | |
| 3 | k_u | 24 | 30 | 33 | 35 | 39 | 42,5 | 44 | 46 | 48 | 45,5 | | | 24 |
| | k_e | 21 | 26,5 | 29,5 | 31 | 34 | 38 | 39 | 40,5 | 42 | 41 | | | |
| | sp. E. | 12,5 | 11,7 | 10,6 | 11,4 | 12,8 | 10,6 | 11,4 | 11,9 | 12,5 | 10,0 | 11,5 | | |
| | HB. | 86 | 87 | 85 | 84 | 85,5 | 85 | 86 | 85,5 | 84 | 85 | | 85,3 | |
| 6 | k_u | 39 | 51 | 59 | 63 | 66 | 69 | 70,5 | 71 | 70 | | | | 32 |
| | k_e | 35 | 45,5 | 53 | 56 | 59 | 61 | 63 | 62 | 62 | | | | |
| | sp. E. | 10,3 | 10,8 | 10,2 | 11,1 | 10,6 | 11,7 | 10,6 | 12,9 | 11,4 | | 11,1 | | |
| | HB. | 85 | 86 | 84 | 87,5 | 86 | 84 | 84 | 86 | 85 | | | 85,2 | |
| 12 | k_u | 48 | 60 | 70 | 73 | 76 | 78 | 78 | 79 | | | | | 31 |
| | k_e | 43 | 53 | 62 | 65 | 66 | 69 | 68 | 70 | | | | | |
| | sp. E. | 10,5 | 11,7 | 11,4 | 11 | 13,4 | 11,5 | 12,8 | 11,4 | | | 11,7 | | |
| | HB. | 85,5 | 84 | 85,5 | 84,5 | 83,5 | 86,5 | 85 | 86 | | | | 85,0 | |
| 18 | k_u | 56 | 68 | 78 | 80 | 81 | 80,5 | 81 | | | | | | 25 |
| | k_e | 50 | 60,5 | 70 | 70,5 | 72 | 70,5 | 71 | | | | | | |
| | sp. E. | 12 | 11 | 10,3 | 11,9 | 11,1 | 12,5 | 12,3 | | | | 11,6 | | |
| | HB. | 86 | 85 | 84,5 | 86,5 | 87,5 | 86,5 | 86 | | | | | 86,0 | |
| 24 | k_u | 58 | 71 | 81 | 85,5 | 85 | | | | | | | | 27 |
| | k_e | 51,5 | 64 | 72 | 75 | 75,5 | | | | | | | | |
| | sp. E. | 11,2 | 9,9 | 11,1 | 12,9 | 11,2 | | | | | | 11,3 | | |
| | HB. | 86 | 84 | 84 | 85,5 | 85 | | | | | | | 84,9 | |

¹⁾ Die Auffindung dieser Erscheinung geht auf eine Versuchsreihe von H. Schubert (1931) zurück.

Die Abhängigkeit der Anzahl dieser Wiederholungen von der benutzten färbenden Ultraviolett-dosis ist in Tabelle 1 für 5 verschiedene Bestrahlungsdauern an fünf gleichartigen Kristallplättchen bestimmt. Man erkennt, daß Halbwertsbreite und spezifische Erregung der Färbungsbande unverändert bleiben, so daß zur Kennzeichnung der Erscheinung die Angabe des Absorptionskoeffizienten k_u der unerregten Färbung im Maximum der Färbungsbande bei $465\text{ m}\mu$ (Mittelwerte aus je fünf Messungen) ausreichend ist. Der Anstieg der unerregten Maximalabsorption mit der Bestrahlungsdauer ist für die ursprünglichen Färbungen und die fünf

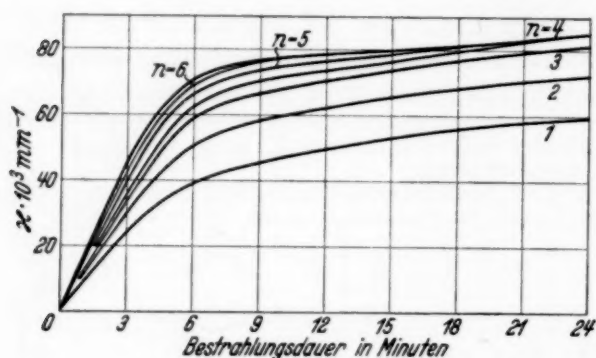


Fig. 2.
Zeitlicher Anstieg der Ultraviolett-
färbung eines synthetischen Stein-
kristalls (S 2) nach mehrmaliger
Färbung und Entfärbung.

nächsten Wiederholungen in Fig. 2 wiedergegeben, ebenso die Hüllkurve des stationären Endzustandes. Die *relative* Gesamtzunahme der Färbbarkeit ist für geringe Bestrahlungsdauern am größten und beträgt für 3 Minuten etwa 100%. Das Maximum der *absoluten* Färbungsabsorptionszunahme wird zwischen 6 und 9 Minuten Bestrahlungsdauer erreicht, d. h. für die Zeiten, von denen ab das Umbiegen der Kurven der Fig. 2 eintritt; überdies sei hervorgehoben, daß für Bestrahlungsdauern größer als 6 Minuten die Kurven $n = 1$ bis $n = 4$ (Fig. 2) praktisch als Parallelkurven verlaufen.

Die photochemische Entstehung und die lichtelektrische Beseitigung von Farbzentren stellen demnach im allgemeinen *nicht* einander genau entsprechende Gegenprozesse dar. Da die zugrunde liegenden Elementarvorgänge an sich zweifellos exakt gegenläufige sind, müssen die beobachteten irreversiblen Veränderungen mit *Verschiedenheiten und Verschiebungen der Orte der Entstehung und der Zerstörung der einzelnen Farbzentren im Kristallinnern* zusammenhängen. In Verbindung damit ist es ohne weiteres verständlich, daß die gefundenen maximalen Färbbarkeitszunahmen nicht allein durch die Gesamtheit der *auffallenden* Ultraviolettquanten bestimmt wird, was am unmittelbarsten aus dem Ansteigen des Produktes aus Bestrahlungsdauer und Anzahl der zur Erreichung des Endzustandes erforderlichen Färbungen mit zunehmender Bestrahlungsdauer hervorgeht (Tabelle 1).

Aus dem Gesamtverlauf der Färbungskurven der Fig. 2 ist vielmehr deutlich, daß es tatsächlich auf örtliche Besonderheiten bereits gebildeter Farbzentren ankommt: Dem steilen Anfangsverlauf der Färbungskurven entsprechen die gegen die entfärbenden Bestandteile des Funkenlichtes unempfindlicheren Farbzentren, dem flachen Weiterverlauf dagegen leicht entfärbbare Zentren¹⁾; die Zunahme der Färbbarkeit ist demnach im wesentlichen mit der *Umwandlung leicht zerstörbarer in schwerer zerstörbare Farbzentren* gleichbedeutend — der Endzustand entspricht dem hierbei erzielbaren Optimum.

Die neuerliche Färbung der in ihren Endzustand versetzten Kristallplättchen der Tabelle 1 mit den ihnen zugehörigen Bestrahlungsdauern 3, 12, 18 und 24 Minuten (der 6 Minuten-Kristall war in der Zwischenzeit zerstört worden), ergab nach zweieinhalb- bzw. dreimonatiger Lagerung, daß ihr Endzustand unverändert erhalten war. Es ist demnach möglich, eine „photochemisch-lichtelektrische Alterung“ von Schmelzflußkristallen vorzunehmen, die mit der selbsttätigen, in Zimmertemperatur sehr langsam verlaufenden „thermischen Alterung“ der Kristalle wesensgleich sein dürfte und deren Zeitbedarf erheblich abzukürzen erlaubt.

§ 4. *Ultraviolett- und Röntgenfärbung des Kristallmaterials.* Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche über den Einfluß wiederholter Färbung und Entfärbung des Kristallmaterials auf seine Färbbarkeit wurden auf Färbungen durch Röntgenbestrahlung ausgedehnt, da hiermit wesentlich andersartige Entfärbungsbedingungen verknüpft sind als mit unzerlegtem Al-Funkenlicht. Die Röntgenbestrahlung der Kristalle erfolgte in genügend homogenem Strahlenbündel mit Kupferstrahlung von 58,5 kV bei 9 mA in genau reproduzierbarem Abstand von 10,5 cm vom Röhrenfenster. Vergleichsversuche mit Ultraviolettbestrahlung ergaben für die hier untersuchten „gut“ färbbaren Kristalle, daß zur Erzielung übereinstimmender Absorptionskoeffizienten im Maximum der Färbungsbande mit Röntgenlicht etwa halb so große Bestrahlungsdauern erforderlich waren als mit Funkenlicht.

Die zu Tabelle 1 analoge Versuchsreihe ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Wiederum erweisen sich die Spektralverteilungen, gekennzeichnet durch die Halbwertsbreite der Färbungsbande, und die spezifischen Erregungen innerhalb der Fehlergrenzen als unveränderlich. Auch hier findet sich nach wiederholter Färbung und Entfärbung eine Zunahme der Färbbarkeit, diese ist aber nur gering und der stationäre Endzustand wird so rasch

¹⁾ Vgl. dazu auch H. J. Schröder, a. a. O., insbesondere § 6.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Färbungseigenschaften synthetischer Steinsalz-
kristalle bei wiederholter Röntgenfärbung und lichtelektrischer
Entfärbung von der Dauer der färbenden Röntgenbestrahlung.

Bezeichnungen wie in Tabelle 1.

| Dauer der Röntgen- bestrahlung in Min. | Färbungs- daten | Nummer der Färbungen | | | | | Mittelwerte von | | Zu- nahme von k_u |
|---|--------------------|----------------------|-------|------|------|------|--------------------|------|------------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | sp. E. | HB. | |
| 5 | k_u | 34 | 36,5 | 38 | 39 | 38 | | | 5 |
| | k_e | 30 | 33 | 34 | 34 | 33 | | | |
| | sp. E. | 11,7 | 10,5 | 10,5 | 12,8 | 13,1 | 11,7 | | |
| | HB. | 85,5 | 87 | 84,5 | 86 | 85 | | 85,6 | |
| 10 | k_u | 68,5 | 71 | 70 | 71,5 | | | | 3 |
| | k_e | 61 | 64 | 63,5 | 64 | | | | |
| | sp. E. | 11 | 12,7 | 9,2 | 10,5 | | 10,9 | | |
| | HB. | 85,5 | 86 | 84 | 85 | | | 85,2 | |
| 20 | k_u | 108 | 109 | 108 | | | | | 0 |
| | k_e | 97 | 97,5 | 96 | | | | | |
| | sp. E. | 10,2 | 10,6 | 11,1 | | | 10,6 | | |
| | HB. | 86,5 | 85 | 87 | | | | 86,1 | |
| 30 | k_u | 120 | 118,5 | | | | | | 0 |
| | k_e | 107 | 105 | | | | | | |
| | sp. E. | 10,8 | 11,4 | | | | 11,1 | | |
| | HB. | 84,5 | 86 | | | | | 85,2 | |
| 40 | k_u | 125 | 126,5 | | | | | | 1,5 |
| | k_e | 111 | 112 | | | | | | |
| | sp. E. | 11,2 | 11,5 | | | | 11,4 | | |
| | HB. | 86 | 86,5 | | | | | 86,2 | |

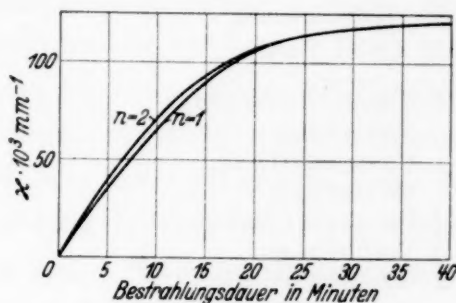
erreicht, daß er für größere Bestrahlungsdauern bereits bei erstmaliger Färbung verwirklicht ist. Die Färbungskurven der ersten beiden Färbungen sind in Fig. 3 dargestellt; die zweite Kurve entspricht praktisch bereits der Hüllkurve von Fig. 2 und die Lage der Röntgenkurve $n = 1$ zu dieser Hüllkurve ähnelt etwa jener der Ultraviolettcurve $n = 6$ zur Hüllkurve der Fig. 2.

Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei Ultraviolett-färbung, doch bewirkt nach dem eingangs dieses Abschnittes Gesagten, die Röntgenbestrahlung offenbar eine sehr viel raschere Einstellung des Endzustandes

als das Funkenlicht. Da die Röntgenquanten 10000mal mehr Energie besitzen als für den photochemischen Elementarvorgang notwendig ist, sind bei der Röntgenfärbung örtlich vorübergehend sehr viel größere Energiebeträge verfügbar, als sie zu beliebigen Umlagerungen von Bausteinen im Kristallinneren erforderlich wären. Solche Umlagerungen

Fig. 3.

Zeitlicher Anstieg der Röntgenfärbung eines synthetischen Steinsalzkristalls (S 2) bei erstmaliger Färbung sowie nach Entfärbung und neuerlicher Färbung.



können also bereits während der Zersplitterung eines Röntgenquants in kleinere Energiebeträge eintreten, so daß die schließlich erfolgenden photochemischen Elementarprozesse in Kristallgebieten vor sich gehen können, die durch die Röntgenbestrahlung bereits weitgehend verändert wurden.

Diese Veränderungen des Kristallbaues könnten, wie im vorigen Abschnitt, eine Annäherung an einen stabileren Bauzustand des Kristalles darstellen, wegen des verfügbaren großen Energieüberschusses ist es aber auch denkbar, daß die Röntgenbestrahlung Zerstörungen im Kristallinnern hervorruft, so daß der durch Röntgenbestrahlung erzielte stationäre Endzustand einen Zustand maximaler Störung des Kristallbaues darstellen würde. Für das Zutreffen dieser letzteren Möglichkeit sprechen die Ergebnisse an schwer oder überhaupt nicht mit Ultraviolett färbbaren Schmelzflußkristallen, die sich mit Röntgenstrahlen färben ließen und für die zwei Beispiele in Tabelle 3 angegeben sind.

Hier wird merkliche Ultraviolett-färbbarkeit überhaupt erst durch vorangegangene Röntgenbestrahlung erzeugt, so daß eine grundsätzliche Verschiedenheit der beiden Bestrahlungswirkungen unmittelbar ersichtlich ist. Aus beiden Versuchsreihen der Tabelle 3 geht ferner hervor, daß gegen die vorangegangene Röntgenbestrahlung verdoppelte bzw. vervierfachte Dauer der Ultraviolettbestrahlung, ungleich den gut färbbaren Kristallen, keineswegs eine annähernd gleiche oder noch gesteigerte Färbbarkeit ergibt, sondern eine gegen die Röntgenfärbbarkeit deutlich herabgesetzte Färbbarkeit. Als Annäherung an einen Gleichgewichtszustand des Kristalls aufgefaßt, bedeutet diese Herabsetzung tatsächlich das Bestehen einer allgemeinen Störung des Kristallbaues als Ergebnis der vorangegangenen Röntgenbestrahlung.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Färbungseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle von abwechselnder Ultraviolett- und Röntgenbestrahlung.
 k_u Absorptionskoeffizient der unerregten Färbung bei $465\text{ m}\mu$ in 10^{-3} mm^{-1} .
 t Dauer der färbenden Bestrahlung in Minuten.

| Vorbehandlung | Kristall A | | Kristall B | |
|-------------------------|------------|-----------|------------|----------|
| | t | k_u | t | k_u |
| 1. Ultraviolett-färbung | 60 | ~ 10 | 30 | ~ 0 |
| Entfärbung | | 0 | | 0 |
| 1. Röntgenfärbung | 15 | 66 | 15 | 61 |
| Entfärbung | | 0 | | 0 |
| 2. Ultraviolett-färbung | 60 | 32 | 30 | 10 |
| Entfärbung | | | | 0 |
| 2. Röntgenfärbung | | | 60 | 169 |
| Entfärbung | | | | 0 |
| 3. Ultraviolett-färbung | | | 30 | 26 |

Während wiederholte Ultraviolett-färbung und Entfärbung nach den Resultaten des vorigen Abschnittes zu einem *Gleichbleiben* oder einer *irreversiblen Verminderung* der geringen, die Färbung ermöglichenden strukturempfindlichen Absorption des Kristalls im kürzestwelligen Luftultraviolett führen sollten, müßten die durch Röntgenbestrahlung verursachten Zerstörungen eine *Zunahme* dieser Absorption zur Folge haben, die durch Wärmebehandlung (selbsttätige oder künstliche „Alterung“) des Kristallmaterials rückgängig zu machen sein sollte. Diese *Zunahme der Ultraviolettabsorption durch Röntgenbestrahlung* und ihre thermische Beseitigung sind in der Tat schon vor einigen Jahren von A. Arsenjewa durch Absorptionsmessungen gefunden worden¹⁾.

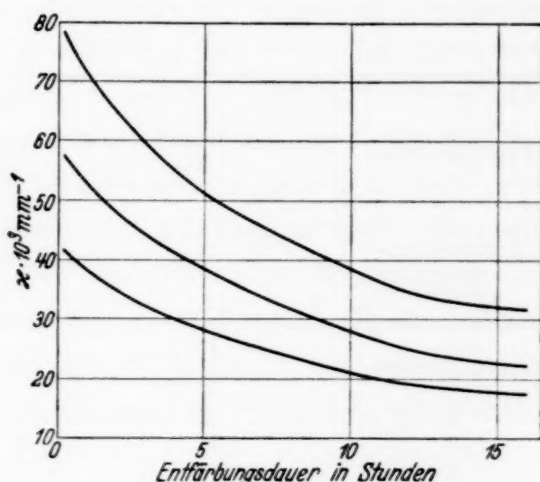
§ 5. *Lichtelektrische Entfärbung von Schmelzflußkristallen.* Im vorangehenden, insbesondere in § 3, wurde die Gestalt der Färbungskurven sowie die Steigerungsfähigkeit der Färbbarkeit der Kristalle darauf zurückgeführt, daß mit zunehmender Bestrahlungsdauer immer mehr leicht zerstörbare Farbzentren gebildet werden, die durch wiederholte Färbung und Entfärbung in schwerer entfärbbare Farbzentren verwandelt werden. Diese Ergebnisse können durch quantitative Verfolgung des entsprechend verlangsamten lichtelektrischen Entfärbungsvorganges nach wiederholter Färbung und Entfärbung am gleichen Kristall überprüft und bestätigt werden. Hierzu wurde entweder unzerlegtes Bogenlampenlicht oder Monochromatorlicht der Wellenlänge $465\text{ m}\mu$ des Maximums der Farbzentren-Absorptionsbande benutzt. In allen Fällen zeigte sich, daß Spektral-

¹⁾ A. Arsenjewa, ZS. f. Phys. **57**, 163, 1929, insbesondere Fig. 4.

verteilung (Halbwertsbreite) und spezifische Erregbarkeit auch in allen Stufen der Entfärbung unverändert bleiben, so daß auf die diesbezüglichen zeitraubenden Versuche nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Die unmittelbarste Bestätigung würde sich ergeben, wenn man etwa am Beispiel der Fig. 2 die Entfärbungskurven für drei miteinander übereinstimmende Kristallfärbungen verschiedenster Entstehungsweise vergleichen würde, z. B. für die Maximalabsorption $60 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$ eines erstmalig durch 25 Minuten mit Ultraviolett gefärbten Kristalls, eines 10 Minuten-Kristalls nach der zweiten und eines 4,5 Minuten-Kristalls nach der sechsten Färbung. Aus Zeitmangel mußten wir uns damit begnügen, einzelne nacheinander entfärbte und mit zunehmender Ultraviolettdosis wiedergefärbte Kristalle zu untersuchen. Die in Fig. 4 wiedergegebenen Kurven

Fig. 4.
Zeitliche Abnahme der Ultraviolett-färbung eines synthetischen Steinsalz-kristalls (S 2) durch lichtelektrische Entfärbung. Untere Kurve: erstmalige 10 Min.-Färbung; mittlere Kurve: nach Entfärbung und 20 Min.-Färbung; obere Kurve: nach neuerlicher Entfärbung und 25 Min.-Färbung.



beziehen sich auf ein Kristallplättchen, dessen Entfärbung nach jedesmaliger Färbung bzw. Wiederfärbung mit 12, 20 und 25 Minuten Ultraviolettbestrahlung untersucht wurde. Wegen des früher hervorgehobenen Parallelverlaufs der Kurven $n = 1$ bis $n = 4$ in Fig. 2 für derartige Bestrahlungsdauern darf man damit rechnen, daß die Zunahme an schwer entfärbbaren Zentren im wesentlichen die gleiche ist, wie wenn auch die zweite und dritte Färbung nur mit 12 Minuten-Bestrahlung erfolgt wären; die erhaltenen Absorptionskoeffizienten für $465 \text{ m}\mu$ von 41, 56,5 und $78 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$ können den Ergebnissen von Fig. 2 und Tabelle 1 bei 12 Minuten für $n = 1$ 18 Minuten für $n = 2$ und 24 Minuten für $n = 3$ tatsächlich mit genügender Annäherung zugeordnet werden.

Der steile Anfangsabfall der Entfärbungskurven der Fig. 4 betrifft die leichtest entfärbbaren Farbzentren; er folgt für die drei Kurven mit guter Annäherung dem gleichen Zeitgesetz, so daß, wie nach den parallelen Färbungskurven der Fig. 2 zu erwarten stand, anfangs wirklich gleichartige

Zentren zur Entfärbung gelangen. Im weiteren Verlauf ist dies jedoch nicht mehr der Fall, die Kurven können durch Parallelverschiebung längs der Zeitachse *nicht* miteinander zur Deckung gebracht werden, wie am besten aus den direkt gemessenen Absorptionskoeffizienten zu entnehmen ist (Tabelle 4). Aus dem immer mehr verlangsamten Abklingen der gleichen Anzahl von Farbzentren geht hervor, daß mit zunehmender Wiederholung von Färbung und Entfärbung tatsächlich eine *Vermehrung der schwerer entfärbbaren Zentren* eintritt, die mit wachsender Entfärbungsdauer immer auffälliger wird. *Die Entfärbungseigenschaften einer bestimmten Anzahl von Farbzentren sind demnach auch für den gleichen Kristall im allgemeinen verschieden und von ihrer Vorgeschichte abhängig.*

Tabelle 4.

Zeitlicher Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung eines wiederholt mit Ultraviolett gefärbten synthetischen Steinsalzkristalls.

| Vorbehandlung | 1. Ultraviolett-färbung (12 Min.) | Wie nebenstehend, völlig entfärbt, 2. Ultraviolett-färbung (20 Min.), 4-stündige Entfärbung | Wie nebenstehend, völlig entfärbt, 3. Ultraviolett-färbung (25 Min.), 9-stündige Entfärbung |
|-------------------------------------|---|---|---|
| Entfärbungs- dauer in Stunden | Absorptionskoeffizienten der unerregten Färbung bei 465 m μ in 10 ⁻³ mm ⁻¹ | | |
| 0 | 41 | 41 | 41 |
| 1 | 38 | 38,5 | 39 |
| 2 | 35 | 36 | 36 |
| 3 | 32 | 33,5 | — |
| 4 | 29,5 | — | 33,5 |
| 5 | 28 | 29,5 | — |
| 6 | 26,5 | 27 | 32 |
| 7 | 25 | 26,5 | 31,5 |

Die Vornahme der Entfärbung mit Bogen- oder Monochromatorlicht gab keinerlei wesentliche Verschiedenheiten, wie wegen der Einheitlichkeit der Färbungsbande¹⁾ auch nicht anders zu erwarten war. Ebenso unwesentlich für die *Entfärbungseigenschaften* zeigte sich, ob die Färbung durch Ultraviolett- oder durch Röntgenbestrahlung erzeugt worden war.

§ 6. *Anwendungen auf plastisch verformte Kristalle.* Bei der Untersuchung der photochemischen Eigenschaften plastisch deformierter Kristalle hat man zu unterscheiden zwischen Kristallen, die im ungefärbten, und solchen, die im gefärbten Zustande verformt wurden²⁾. Im folgenden wurde nur je eine von diesen beiden Möglichkeiten geprüft, die jedesmal besonders angegeben ist.

¹⁾ R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930. — ²⁾ Vgl. A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 22, 46; H. J. Schröder, a. a. O., § 5.

Abweichend von den vorangehenden, wurden diese Versuche an Schmelzflußkristallen aus Kahlbaum-NaCl („S 4“) angestellt, deren Färbungen indes mit denen des früheren Kristallmaterials praktisch übereinstimmende Absorptionsverteilung und spezifische Erregbarkeit aufweisen und die auch hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften keine wesentlichen Unterschiede davon zeigen¹⁾.

A. Prüfung auf photochemisch-lichtelektrisches Gleichgewicht. Nach dem in § 3 beschriebenen Verfahren wiederholter Färbung und Entfärbung ist eine bestimmte Anzahl (N) von Färbungen erforderlich, um die „photochemisch-lichtelektrische Alterung“ eines Kristallmaterials auszuführen und seinen Gleichgewichtszustand einzustellen. Wird dieser Gleichgewichtszustand durch plastische Verformung des Kristallmaterials beeinflusst?

Für die Schmelzflußkristalle S 4 und jedesmalige Ultraviolettbestrahlung von 15 Minuten ergab sich $N = 4$. Je zwei solcher Kristallplättchen wurden hierauf *im entfärbten Zustande* mit einem Druck von 150 bzw. 300 g/mm² senkrecht zur Würfelebene plastisch verformt. Die Ergebnisse ihrer Prüfung auf photochemisch-lichtelektrisches Gleichgewicht enthält Tabelle 5. *Der Gleichgewichtszustand wird durch die plastische Verformung zerstört*, trotzdem bei den angewendeten Verformungen erst ein verhältnismäßig geringer Teil des Kristallvolumens durch die Verformung beeinflusst wird. Man erkennt ferner, daß *die Abweichung vom Gleichgewichtszustand mit zunehmender Verformung größer wird und ebenso die Gleichgewichtsfärbbarkeit*²⁾, schließlich,

Tabelle 5.

Anzahl der erforderlichen Färbungen und Entfärbungen, um den durch plastische Druckverformung zerstörten photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewichtszustand wieder einzustellen.

Schmelzflußkristalle S 4.

| Dauer der jedesmaligen Ultraviolettbestrahlung in Min. | Verformungsdruck 150 g/mm ² | | Verformungsdruck 300 g/mm ² | |
|--|--|---|--|---|
| | Anzahl der Färbungen N | Absorptionskoeffizient für 465 m μ im neuen Gleichgewicht | Anzahl der Färbungen N | Absorptionskoeffizient für 465 m μ im neuen Gleichgewicht |
| 10 | 5 | $106 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$ | 7 | $131 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$ |
| 15 | 4 | 125 | 6 | 153 |

¹⁾ Siehe H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932, Tabelle 2. —

²⁾ Bisher war von den mit diesen Fragen beschäftigten Autoren allein die Zunahme der Färbbarkeit durch *einmalige* Färbung plastisch verformter Kristalle nachgewiesen. Zur Beurteilung der starken Färbbarkeitszunahme im Gleichgewichtszustand gegenüber der erstmaligen Färbung vgl. man die eingehenden Daten an S 4-Kristallen bei H. J. Schröder, a. a. O., Fig. 10, 11, wo insbesondere Angaben über 10 min-Färbung nach 300 g/mm²-Verformung mitgeteilt sind.

daß auch hier (vgl. Tabelle 1) die Anzahl der zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes notwendigen Färbungen mit zunehmender Bestrahlungsdosis abnimmt. Die Spektralverteilung der Färbungen blieb bei den vier Versuchsreihen der Tabelle 5 unverändert, die spezifische Erregung ist innerhalb jeder Versuchsreihe konstant, nimmt aber mit steigendem Verformungsdruck ab¹⁾).

B. Entfärbungsgeschwindigkeit. Nach den vorstehenden Ergebnissen und den Folgerungen der §§ 3 und 5 sind unter den Farbzentren eines im verformten Zustande *erstmal*s gefärbten Kristalls zahlreiche leicht entfärbbare Zentren anzunehmen. Es wurde geprüft, ob die Menge dieser Zentren von der eines *unverformten* Kristalles durch Entfärbungsmessungen unterschieden werden kann. Hierzu dienten Paare von gleichartigen, *nicht* ins photochemisch-lichtelektrische Gleichgewicht gebrachten Kristallplättchen, von denen das eine unverformt blieb, das andere eine Druckverformung mit 200 g/mm² erhielt. Die beiden Plättchen wurden hierauf so gefärbt, daß ihre Absorptionskoeffizienten für 465 mμ möglichst nahe übereinstimmten, in einem Falle mit Ultraviolett, in einem zweiten mit Röntgenlicht. Tabelle 6 und Fig. 5 zeigen, daß für beide Färbungsarten *das verformte Plättchen stets die größere Entfärbungsgeschwindigkeit aufweist, unter gleich vielen Farbzentren also die größere Menge von leicht entfärbbaren Zentren besitzt.*

Tabelle 6.

Zeitlicher Verlauf der lichtelektrischen Entfärbung unverformter und gleichartiger verformter Steinsalz-Schmelzflußkristalle S 4 mit möglichst gleich vielen Farbzentren.

| Entfärbungs- dauer in Stunden | Absorptionskoeffizienten bei 465 mμ in 10 ⁻³ mm ⁻¹ | | | |
|-------------------------------------|--|----------|----------------|----------|
| | Ultraviolett-färbung | | Röntgenfärbung | |
| | unverformt | verformt | unverformt | verformt |
| 0 | 95,5 | 97 | 124 | 119 |
| 1 | 76 | 69 | 84 | 76 |
| 2 | 64 | 54 | 69 | 60,5 |
| 3 | 58 | 47,5 | 61 | 52 |
| 4 | 55 | 45 | 58 | 48 |
| 5 | 51 | 40,5 | 54 | 46 |

C. Rotverschiebung der Färbungsbande bei starken Verformungen. Im Gegensatz zu den unter A. und B. beschriebenen Versuchen wurde hier die plastische Druckverformung *bereits gefärbter* Kistalle untersucht. Da schon von der sehr niedrig (∼ 40 g/mm²) gelegenen „photochemischen Elastizitäts-

¹⁾ Vgl. H. J. Schröder, a. a. O., Tabelle 3, sowie unten, Tabelle 7.

grenze¹⁾ aufwärts eine mit der Verformung zunehmende Zerstörung von Farbzentren eintritt, wurden möglichst tiefe Anfangsfärbungen benutzt und diese durch Röntgenbestrahlung hergestellt²⁾. Wegen der schon mehrfach festgestellten Unveränderlichkeit der Spektralverteilung bei geringen Verformungsdrücken begannen die Versuche bei 500 g/mm², um bei

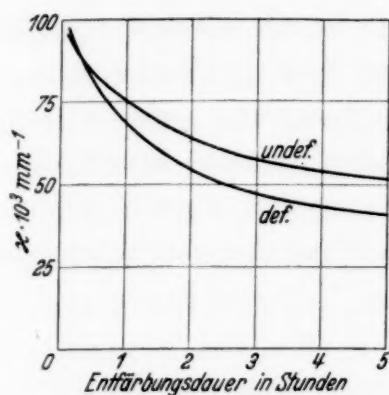


Fig. 5.

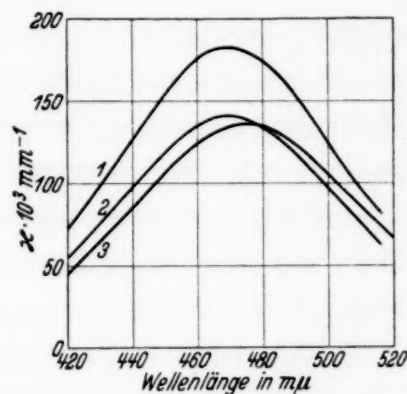


Fig. 6.

Fig. 5. Vergleich des Zeitverlaufes der lichtelektrischen Entfärbung eines undeformierten und eines plastisch deformierten Kristallspaltstückes mit nahezu übereinstimmender Anfangsfärbung.

Fig. 6. Spektralverteilung der Röntgenfärbung eines synthetischen Steinsalzkristalls (S 4 nach verschiedenen Verformungsdrücken. 1 unverformt, 2 mit 1000 g/qmm verformt, 3 mit 3000 g/qmm verformt.

3000 g/mm² so nahe an die Druckfestigkeitsgrenze des Steinsalzes³⁾ heranzukommen, daß eine Steigerung darüber hinaus ohne völlige Zerstörung der Versuchsplättchen nicht möglich ist. Die geprüften röntgengefärbten S 2-Kristalle ergaben keine nachweisbaren Veränderungen²⁾. Zwei an S 4-Kristallen angestellte Versuchsreihen bringen Tabelle 7 und Fig. 6.

Die plastische Verformung bewirkt eine Rotverschiebung der Färbungsbande, die offenbar mit zunehmendem Verformungsdruck ansteigt und an der Druckfestigkeitsgrenze bei 3000 g/mm² 9 bis 10 mμ beträgt. Davon abgesehen verhalten sich die Färbungen durchaus normal; sie sind „erregbar“ und bei Lichtabschluß tagelang beständig (nach drei Tagen

¹⁾ H. J. Schröder, a. a. O., Fig. 9 (Kristall S 4). — ²⁾ Beides erwies sich später als nicht erforderlich, wie im Anschluß an diese Versuche durch die nachfolgende Arbeit von E. Poser gezeigt wurde. Die Röntgenbestrahlung ist wegen der zunehmenden Labilisierung des Kristallbaues (§ 4) sogar schädlich; die unten in Tabelle 7 beschriebene Rotverschiebung der Färbungsbande ist wohl nur aus diesem Grunde an röntgengefärbten S 2-Kristallen von uns nicht erhalten worden. Ihr Nachweis an ultravioletgefärbten S 2-Kristallen bereitete E. Poser keine Schwierigkeiten. — ³⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. 4, 589, 1901, gibt dafür „ungefähr 300 kg/cm²“ an, unsere Versuche zeigten, daß sie etwas darüber gelegen ist.

geprüft). Die Halbwertsbreite der Färbungsbande scheint bei den höchsten Verformungen etwas anzusteigen. Die Abnahme des maximalen Absorptionskoeffizienten und der spezifischen Erregung ist bis 1000 g/mm^2 erheblich, von da bis 3000 g/mm^2 dagegen wesentlich verlangsamt. Die Gesamtzahl der bis 3000 g/mm^2 zerstörten Farbzentren beträgt in beiden Versuchsreihen 25 %, auch die spezifische Erregung wird in beiden Fällen um etwa 25 % herabgesetzt. Bemerkenswert ist die niedrige spezifische Erregbarkeit der abnorm tiefen Färbung der zweiten Versuchsreihe, die durch kolloides Zusammenflocken von Farbzentren nicht wesentlich gefälscht war, wie aus ihrer normalen Halbwertsbreite hervorgeht; es scheint demnach, daß die spezifische Erregung für derartig zahlreiche Farbzentren nicht mehr eine Konstante darstellt, sondern mit zunehmender Absorption kleiner wird.

Tabelle 7.

Beeinflussung der Färbungseigenschaften röntgengefärbter synthetischer Steinsalzkristalle S 4 durch plastische Druckverformung senkrecht zur Würfelebene in Zimmertemperatur.

| Versuchsreihe Nr. | Druck in g/mm^2 | Wellenlänge des Absorptions- maximums in $\text{m}\mu$; Meßgenauigkeit $\pm 2,5 \text{ m}\mu$ | Halbwertsbreite der unerregten Bande in $\text{m}\mu$; Meßgenauigkeit $\pm 1,5 \text{ m}\mu$ | Maximale Absorptions- koeffizienten k in 10^{-3} mm^{-1} | | Spezifische Erregung in % |
|----------------------|--------------------------------|--|---|---|------------|---------------------------------|
| | | | | unerregt | vollerregt | |
| 1 | 0 | 466 | 85 | 182 | 162 | 11,0 |
| | 1000 | 469 | 86 | 141 | 129 | 8,5 |
| | 2000 | 471 | 91 | 135 | 125 | 7,4 |
| | 3000 | 476 | 89 | 136 | 125 | 8,1 |
| 2 | 0 | 465 | 86 | 643 | 591 | 8,1 |
| | 1000 | 466 | 87 | 520 | 487 | 6,4 |
| | 2000 | 472 | 87 | 497 | 465 | 6,4 |
| | 3000 | 474 | 89 | 482 | 452 | 6,2 |

Nach Podaschewsky soll ein Einfluß plastischer Verformung auf die Spektralverteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit röntgengefärbter natürlicher Steinsalzkristalle von ähnlicher Art, wie der hier gefundene, bestehen und Verschiebungen des Maximums von $465 \text{ m}\mu$ bis zu $500 \text{ m}\mu$ zur Folge haben¹⁾. Wie bereits von Schröder hervorgehoben wurde, unterliegt der Übergang von den elektrischen Beobachtungen zum optischen Absorptionsverlauf gewissen Bedenken²⁾, deren Tragweite für die dortigen Ergebnisse aus den Angaben von Podaschewsky nicht ersichtlich ist. So große Verschiebungen ($35 \text{ m}\mu$!), wie sie Podaschewsky angibt,

¹⁾ M. N. Podaschewsky, ZS. f. Phys. **65**, 799, 1930. — ²⁾ Vgl. dazu N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ZS. f. Phys. **75**, 282, 1932, und neuerdings N. Kalabuchow, ebenda **80**, 534, 1933.

hätten — wenn reell — bei den prinzipiell viel einfacheren Absorptionsmessungen dieser Arbeit nicht unbemerkt bleiben können; in der Tat zeigt sich, daß die spärlichen, bei Podaschewsky gezeichneten Meßpunkte zur eindeutigen Festlegung der Spektralverteilung gar nicht ausreichen und ebensogut mit viel geringeren Bandenverschiebungen vereinbar wären.

§ 7. *Besprechung der Versuchsergebnisse.* Durch den Nachweis, daß sich photochemisch oder durch Röntgenbestrahlung gefärbte Steinsalzkristalle im allgemeinen nicht im „photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewicht“ befinden, dürfte ein Faktor ermittelt sein, der viel zur Unübersichtlichkeit des zeitlichen Verlaufes der Färbungs- und Entfärbungsvorgänge beigetragen hat; da jede färbende Strahlung auch entfärbende Wirkungen hervorbringt, ist der Zustand des Kristalls unter färbender Bestrahlung in dauernder Veränderung begriffen, wenn nicht von Anfang an der Gleichgewichtszustand vorgelegen hat. Das Ziel einer wechselseitig eindeutigen Verknüpfung der zeitabhängigen Färbungseigenschaften mit der Beschaffenheit und räumlichen Verteilung der Kristallbaufehler kann jedenfalls erst erreicht werden, wenn die Bezugnahme auf einen strukturell exakt oder doch zumindest statistisch unveränderlichen Kristallzustand ermöglicht ist.

Wie bereits oben (§ 3) angedeutet, müssen die eine Einstellung des photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewichtszustandes bewirkenden Elementarprozesse durch eine *örtliche Verschiedenheit der Entstehung und Beseitigung von Farbzentren* gekennzeichnet sein. Sie müssen deutlich *unterschieden* werden von dem für die zeitlichen Färbungseigenschaften gleichfalls wesentlichen *Vorgang der lichtelektrisch bewirkten Ortsveränderung von Farbzentren*, der erstmals in Verbindung mit der „lichtelektrischen Koagulation“ der Farbzentren von Rexer erkannt¹⁾ und später durch Versuche von Stasiw ohne dies Zusammenflocken durch Wanderung von Farbzentren im elektrischen Felde sichtbar gemacht wurde²⁾. Hierfür ist das Vorhandensein von Farbzentren erforderlich, wogegen die zum photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewichtszustande führenden Veränderungen letztlich den *ungefärbten* Kristall betreffen und bei den oben geschilderten Ergebnissen durch die Erzeugung, Ortsveränderung und Beseitigung von Farbzentren nur *vermittelt* werden.

¹⁾ E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932; A. Smekal, ebenda S. 204. —

²⁾ O. Stasiw, Göttinger Nachr. 1932, II, Nr. 26; E. Rexer, ZS. f. Phys. **86**, 1, 1933.

Für die von den Versuchsergebnissen geforderte örtliche Verschiedenheit der Entstehung und Beseitigung von Farbzentren bestehen anscheinend bereits im einfachsten Falle, bei photochemischer Entstehung durch Absorption von Luftultraviolett, mehrere Möglichkeiten. Zunächst sei hervorgehoben, daß aus dem Fehlen einer *meßbaren* Elektrizitätsbewegung während der Färbung bisher eine unmittelbare Nachbarschaft des elektronenliefernden Anions mit dem durch Elektronenanlagerung in das Farbzentrum (Natriumatom) übergehenden Kation gefolgert worden ist. Diese einfache Möglichkeit braucht aber in zahlreichen Fällen nicht zuzutreffen. Wie eingangs (§ 1) erinnert, muß man unerregte Farbzentren in den Baufehlern mit Stellen energetisch stabilster Elektronenanlagerung in Verbindung bringen; findet die photochemisch wirksame Ultraviolettabsorption an anderen Stellen statt, so wird also notwendig eine geringe örtliche Verschiedenheit des seines Elektrons beraubten Anions (Chloratoms) von dem neugebildeten Farbzentrum (Natriumatom) zustandekommen — wohl fast stets innerhalb des gleichen Baufehlers, so daß die begleitende Elektrizitätsbewegung geringfügig bleibt. Wird durch lichtelektrisch wirksame Einstrahlung in die Färbungsbande, etwa mit $\lambda = 465 \text{ m}\mu$, ein Farbzentrenelektron abgetrennt, so vermag es, eine gut meßbare Elektrizitätsbewegung verursachend, durch regelmäßige Gittergebiete hindurchzulaufen und durch Anlagerung an einen günstig gelegenen Baufehler der Nachbarschaft ein neues, vom Chloratom nun recht weit entferntes Farbzentrum zu bilden (lichtelektrische Ortsverschiebung des Farbzentrums). Kehrt dieses oder ein anderes Elektron schließlich einmal zum entstandenen Chloratom zurück, so scheidet es für die Farbzentrenbildung aus und es tritt Entfärbung ein. Man erkennt nun, daß die strukturelle Beschaffenheit der Baufehler nach all diesen Vorgängen dann und nur dann unverändert geblieben ist, wenn die intakten Farbzentren (Natriumatome) und ebenso die Chloratome innerhalb der Baufehler keine *irreversiblen Wanderungsvorgänge* ausführen.

Die oben berichteten Beobachtungsergebnisse (§ 3) sind demnach als Beweis dafür anzusehen, daß die photochemisch entstandenen Natrium- oder Chloratome oder beide zugleich innerhalb der Baufehler von Nichtgleichgewichtskristallen nach stabileren Stellen abwandern, während Gleichgewichtskristalle dadurch zu kennzeichnen sind, daß derartige Wanderungen nicht mehr eintreten oder im statistischen Gesamtergebnis einander aufheben. Es liegt auf der Hand, daß solche Umlagerungsvorgänge von Kristallbausteinen eines Ionenkristalls im unelektrischen Zustande mit viel geringerem thermischen Energieaufwand möglich sind als im Ionenzustande, womit

die große Beschleunigung der „photochemisch-lichtelektrischen“ gegenüber der „thermischen“ „Alterung“ des Kristallmaterials ohne weiteres einleuchtend wird.

Die Möglichkeit thermisch bedingter Wanderungsvorgänge von Natriumatomen in Baufehlern erscheint durch das thermische und lichtelektrische Zusammenflocken von Farbzentren zu kolloiden Natriumteilchen hinlänglich gesichert. Für eine thermisch bedingte Abwanderung von Halogenatomen in Baufehlern ist gleichfalls bereits eine Reihe von Anhaltspunkten vorhanden [meßbare Elektronenwanderung bei Entfärbung gegenüber unmeßbarer bei der Färbung; Fehlen innerer Adsorption des Halogens in Zimmertemperatur; stärkere Entfärbung in Tieftemperatur, wo eine stärkere Halogenadsorption begünstigt ist¹⁾]. Es scheint demnach, daß beide Atomarten an den photochemisch-lichtelektrischen Stabilisierungsvorgängen aktiv beteiligt sein können.

Die *Ergebnisse an plastisch deformierten Kristallen* zeigen, daß nunmehr vier verschiedene photochemisch festgestellte Baufehlereffekte der plastischen Verformung unterschieden werden können:

I. An Baufehlern des unverformten Kristalls:

1. *Zerstörung von Farbzentren*, im homogenen Druckversuch bis zu 25 %.
2. *Rotverschiebung der Absorptionsbande der unzerstört gebliebenen Farbzentren*, an der Druckfestigkeitsgrenze mit einer Wellenlängenzunahme um 9 bis 10 m μ , was einer mittleren Energiezufuhr um $8 \cdot 10^{-14}$ erg oder 0,05 e-Volt je Farbzentrum entspricht.

II. An Baufehlern des verformten Kristalls:

3. *Bestehen photochemisch-lichtelektrischen Ungleichgewichts* mit gesteigerter Färbbarkeit und Entfärbungsempfindlichkeit gegenüber dem unverformten Kristall.

4. *Gesteigerte Färbbarkeit im photochemisch-lichtelektrischen Gleichgewicht.*

Alle vier Erscheinungen beruhen auf Energiezufuhr durch den plastischen Verformungsvorgang: bei 1. und 2. unmittelbar an sämtliche, photochemisch überhaupt kennzeichnungsfähige Kristallbaufehler, bei (3) und (4) durch Veränderung und Neubildung von Kristallbaufehlern. Verwandte, mit den Methoden der vorliegenden Arbeit beantwortbare Fragen, die einer künftigen Untersuchung vorbehalten bleiben, sind z. B. die folgenden: Treten an Farbzentren neuentstandener Baufehler gleichfalls Rot-

¹⁾ Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932; Handbuchbeitrag, a. a. O., Ziff. 10, B, S. 846.

verschiebungen der Färbungsbande auf? Wird die Entfärbungsempfindlichkeit unzerstört gebliebener ursprünglicher Farbzentren durch die Verformung beeinflusst? Werden bei stärkerer Verformung vorwiegend entfärbungsempfindliche oder unempfindliche Farbzentren zerstört?

Die unter 2. genannte Energiezufuhr an die unzerstört gebliebenen Farbzentren bei der Druckfestigkeitsgrenze des Kristalls bedeutet die erstmalige Messung einer für die Überwindung der Kristallkohäsion charakteristischen *molekularen Energiegröße*. Nach der von Smekal vertretenen Auffassung der Festigkeitseigenschaften der Kristalle ist jede dauernde Veränderung des Kristallzusammenhangs an die *Überwindung der idealgittertheoretischen Kohäsion am Orte von Kristallbaufehlern* geknüpft. Bei Überschreitung der Druckfestigkeitsgrenze zerfällt der Steinsalzkristall in sehr zahlreiche Bruchstücke, so daß es berechtigt erscheint, hier für die große Mehrzahl der Baufehler das Auftreten elastischer Spannungsspitzen von der Größenordnung der Idealgitterkohäsion anzunehmen. Die Idealgitterkohäsion des Steinsalzes senkrecht zur Würfelebene beläuft sich auf 20000 bis 40000 kg/cm², was bei homogener elastischer Anspannung des Idealgitters einer *elastischen Energiezufuhr von 4 bis $16 \cdot 10^{-14}$ erg je Gitterbaustein* entspricht. Für die sehr inhomogene elastische Anspannung an Kristallbaufehlern folgt daraus für die am stärksten beeinflussten Kristallbausteine eine Energiezufuhr der gleichen Größenordnung. *Die so vorausberechnete Größenordnung stimmt mit der experimentell erhaltenen von $8 \cdot 10^{-14}$ erg je Farbzentrum ausgezeichnet überein* ¹⁾.

Die vorstehende Untersuchung wurde durch Herrn Prof. A. Smekal angeregt. Die Versuche wurden bereits Anfang 1933 abgeschlossen, jedoch ist die vorliegende Veröffentlichung durch äußere Gründe verzögert worden. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für vielfache Förderung.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, August 1934.

¹⁾ A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933, § 4; **27**, 837, 1926, S. 840/841.

Farbzentren und plastische Verformung von synthetischen Steinsalzkristallen mit Fremdatomen.

Von Edgar Poser in Halle a. d. S.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die *photochemische Elastizitätsgrenze* synthetischer Steinsalzkristalle und die nach stärkeren plastischen Verformungen eintretende *Rotverschiebung ihrer Färbungsbande vom Einbau gitterfremder Moleküle* (SrCl_2) *unabhängig* sind, trotzdem durch diese Fremdmoleküle bedeutende mechanische *Verfestigungswirkungen* verursacht werden.

§ 1. *Aufgabe und Versuchsausführung.* Die Zerstörung *subtraktiv entstandener Farbzentren des Steinsalzes durch plastische Verformung* wurde von Smekal festgestellt¹⁾. Die Erzeugung der Farbzentren erfolgte durch Radiumbestrahlung, die mit unerwünschten Nebenwirkungen im Kristallinnern verbunden ist; deren Ausschaltung gelingt bei Benutzung der langwelligsten färbenden Strahlung, d. i. mit kurzwelligem Luftultraviolett²⁾. An solchen „photochemisch“ erzeugten Farbzentren wurde der Einfluß plastischer Verformung von Schubert und Schröder eingehender verfolgt und gezeigt, daß er bei einer niedrig gelegenen „photochemischen Elastizitätsgrenze“ beginnt³⁾. Eine meßbare Veränderung der *spektralen Absorptionsverteilung der unzerstört gebliebenen Farbzentren* ist hierbei noch nicht festzustellen. Bei stärkeren Verformungen dagegen fand Helbig eine *Rotverschiebung der Absorptionsbande*, die mit zunehmender Beanspruchung ansteigt⁴⁾.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, diese Feststellungen zu verfeinern und auf Kristalle mit zunehmenden Mengen eingebauter Fremdatome auszudehnen. Das benutzte synthetische Kristallmaterial wurde aus de Haens reinstem NaCl mit Analysenschein (Fabrikationsnummer 196, nachgereinigt) aus dem Schmelzflusse hergestellt. Zum Einbau *unlöslicher*⁵⁾ Fremdatome dienten Schmelzzusätze von de Haen- SrCl_2 . Die zur optischen Untersuchung verwendeten Würfelspaltplättchen ($1,5 \times 2,5 \times 6 \text{ mm}^3$) wurden stets einer „Grundkristall“schicht⁶⁾ entnommen. Für die Einzelheiten der photochemischen Färbung der Kristalle mit Al-Funkenlicht sowie der lichtelektrisch-photometrischen Absorptionsmessungen kann

¹⁾ A. Smekal, Wien. Akad. Anz. 1927, S. 46. — ²⁾ Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932. — ³⁾ H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932. —

⁴⁾ K. Helbig, ebenda **91**, 573, 1934; A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 363, 1933. —

⁵⁾ Vgl. dazu A. Smekal, Phys. ZS. **35**, 643, 1934; R. Hoffmann, erscheint in der ZS. f. Phys. 1934. — ⁶⁾ Siehe A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932, § 3, 4.

auf die Angaben von Schröder verwiesen werden¹⁾. Die plastische Verformung der Kristallplättchen erfolgte im Monochromator-Lichtbündel (Querschnitt 0,7 mm²) durch Druck senkrecht zur kleinsten Begrenzungsfläche.

§ 2. „Photometrische Streckgrenze.“ Zur Klärung des Verhaltens der geringen Eigenabsorption *ungefärbter* Kristalle bei plastischer Verformung wurden Vorversuche angestellt, die von einem gewissen Druckspannungsbereich aufwärts eine Abnahme des Durchlässigkeitsvermögens ergaben. Da die Grundabsorption im sichtbaren Spektrum von der Wellenlänge praktisch unabhängig ist, wurden die Messungen hier auf die Wellenlänge 465 m μ beschränkt, die allein für die nachfolgenden Ergebnisse (§ 3) von Interesse ist. Zur Bestimmung der ersten dauernden Änderung des Elektrometerausschlages der Photometeranordnung wurde die Belastung der Kristallplättchen in Stufen von je 10 g erhöht. Die kritischen Belastungen zeigten erhebliche Schwankungen, wohl infolge der ungleichmäßigen Verteilung der Translationsschichten über die Kristalloberfläche und im besonderen über den sehr kleinen durchleuchteten Kristallquerschnitt. Die aus je 5 Werten gemittelten Ergebnisse für reine Kristalle und solche mit Fremdzusatz sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

„Photometrische Streckgrenzen“ synthetischer Steinsalzkristalle für Druck senkrecht zur Würfelebene in Zimmertemperatur.

| SrCl ₂ -Schmelzzusatz in Mol-% | Mittlere „photometrische Streckgrenze“ in g/mm ² (Kristallmaterial S 2) | Streckgrenze = Beginn oberflächlich sichtbarer Translationsstreifung in g/mm ² (Kristallmaterial S 1) |
|---|--|--|
| 0,0 | 179 \pm 24 | 148 |
| 0,005 | 293 \pm 21 | 260 |
| 0,010 | 391 \pm 18 | 390 |

Die Kristalle wurden stets noch um zwei bis drei Belastungsstufen weiterverformt, um die weitere Abnahme des Durchlässigkeitsvermögens sicherzustellen. Zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, zeigten sie vier-scharige Rhombendodekaedergleitung, so daß sicherlich schon bei merklich niedrigeren Belastungen plastische Verformung durch Gleitebenenbildung stattgefunden haben mußte. Der Beginn der Abnahme des Durchlässigkeitsvermögens ist dadurch als eine „Streckgrenze“ gekennzeichnet, die ihrer Ermittlung gemäß „photometrische“ Streckgrenze genannt wird.

¹⁾ H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die photometrische Streckgrenze mit zunehmendem Fremdstoffgehalt des Kristallmaterials zu, wie das auch für die zum Vergleich angeführte, von Schönfeld bestimmte Streckgrenze gilt, die durch das Erscheinen der ersten oberflächlichen Translationsstreifen definiert ist¹⁾. Auch die photometrische Streckgrenze dürfte mit dem Auftreten der Translationsstreifung nahe zusammenhängen, indem letztere zu einer Erhöhung der Streuverluste führen muß.

§ 3. „Photochemische Elastizitätsgrenze.“ Die Färbung der in dieser Arbeit untersuchten Schmelzflußkristalle mit und ohne Fremdzusatz erfolgte mit der gleichen Ultraviolettbestrahlungsdosis. Der Absorptionskoeffizient der so erhaltenen Färbungen für die Wellenlänge 465 m μ im Maximum der Färbungsbande ist mit dem Fremdzusatz veränderlich und zeigt einen um 0,02 Mol-% SrCl₂ gelegenen Höchstwert²⁾ (Tabelle 2); die Reproduzierbarkeit des Absorptionskoeffizienten für verschiedene Kristallplättchen gleicher Beschaffenheit nimmt mit steigendem SrCl₂-Gehalt zu (Tabelle 2). Die Halbwertsbreite der Färbungsbande schwankte zwischen 83 und 90 m μ und zeigte bei den untersuchten plastischen Verformungen (§§ 3, 4) keine systematischen Veränderungen.

Tabelle 2.

Maximaler Absorptionskoeffizient der Färbungsbande und „photochemische Elastizitätsgrenze“ für Druck senkrecht zur Würfel-ebene von synthetischen Steinsalzkristallen mit SrCl₂-Zusätzen.

| SrCl ₂ -Schmelz-zusatz in Mol-% | Absorptionskoeffizient $k \cdot 10^3 \text{ mm}^{-1}$ im Bandenmaximum bei 465 m μ (färbende Bestrahlung 30 Min. bei 7 mm Funkenlänge) | Anzahl der Versuche | „Photochemische Elastizitätsgrenze“ in g/mm ² | Anzahl der Versuche |
|--|--|---------------------|--|---------------------|
| 0,0 | 53 \pm 10 | 10 | 37,4 \pm 2,4 | 10 |
| 0,005 | 82 \pm 8 | 12 | 38,9 \pm 1,7 | 10 |
| 0,010 | 102 \pm 7 | 10 | 38,4 \pm 1,7 | 10 |
| 0,020 | 116 \pm 6 | 5 | 38,5 \pm 2,0 | 5 |
| 0,030 | 81 \pm 4 | 5 | 39,0 \pm 1,5 | 5 |
| Mittelwert: | | | 38,3 \pm 1,9 | 40 |

Zur Bestimmung der „photochemischen Elastizitätsgrenze“ wurde die Belastung der Kristallplättchen in Stufen von je 5 g vorgenommen. Als

¹⁾ H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932, § 10. Zur Abhängigkeit dieser Streckgrenze von den Versuchsbedingungen vgl. W. Metag, ebenda **78**, 363, 1932, Tabelle 1. — ²⁾ Ähnliche Ergebnisse wurden für andere Fremdzusätze bei Färbung mit Röntgenstrahlung bereits von A. Smakula, Göttinger Nachr. 1929, S. 110, mitgeteilt. Weitere Ergebnisse und Deutung der Verhältnisse bei R. Hoffmann, a. a. O.

Maß für die photochemische Elastizitätsgrenze diene, bezogen auf die Querschnittseinheit, das Mittel zwischen der Belastungsstufe mit der ersten Abnahme des Absorptionskoeffizienten im Bandenmaximum und der vorangegangenen Belastungsstufe. Da die photochemischen Elastizitätsgrenzen stets bedeutend unterhalb der photometrischen Streckgrenzen (§ 2) gelegen waren, bleibt eine Verfälschung der ersteren durch Änderungen der Streuabsorption des Kristallmaterials ausgeschlossen.

Die in der Tabelle 2 mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß die photochemische Elastizitätsgrenze gut reproduzierbar und von der Menge der eingebauten Fremdatome unabhängig ist. Die Unabhängigkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze von der Anzahl der Farbzentren — d. h. der Größe des Absorptionskoeffizienten k für $\lambda = 465 \text{ m}\mu$ — ist aus der Tabelle 2 gleichfalls zu entnehmen und wurde für schwächere Färbungen noch besonders sichergestellt. — Zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, waren an der photochemischen Elastizitätsgrenze noch keine Veränderungen im Kristallinnern festzustellen, insbesondere keine Gleitebenenspuren.

§ 4. Rotverschiebung der Färbungsbande mit zunehmender plastischer Verformung. Nach Bestimmung der photochemischen Elastizitätsgrenze wurden die Kristallplättchen in Stufen von je 50 g weiter belastet und auf Veränderungen der spektralen Absorptionsverteilung der Färbungsbande untersucht. Neben den *subtraktiv* gefärbten synthetischen Kristallen wurden hier auch mit Na-Dampf *additiv* gefärbte natürliche Steinsalzkristalle (aus Heilbronn) benutzt, deren Farbzentren durch Wärmebehandlung atomdispers verteilt worden waren. Die ersten Anzeichen einer Rotverschiebung der Färbungsbande traten bei sämtlichen Kristallproben um 500 g/mm^2 auf.

Tabelle 3.

Rotverschiebung des Maximums der Färbungsbande von Steinsalzkristallen bei stärkeren Druckverformungen senkrecht zur Würfelebene.

| Kristallmaterial | Anzahl der Versuche | Wellenlänge des Maximums der Färbungsbande in $\text{m}\mu$ bei | | | |
|---|---------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | 0 g/mm^2 | 1000 g/mm^2 | 2000 g/mm^2 | 3000 g/mm^2 |
| Heilbronn | 15 | $464,8 \pm 1,3$ | $467,3 \pm 1,4$ | $471,8 \pm 1,3$ | $474,0 \pm 1,2$ (12) |
| S 2 | 10 | $464,7 \pm 1,3$ | $468,1 \pm 0,7$ | $472,1 \pm 1,5$ (7) | $474,7 \pm 0,9$ (6) |
| + 0,005 % | 10 | $464,5 \pm 1,3$ | $468,0 \pm 1,3$ | $471,3 \pm 1,6$ | $474,2 \pm 1,7$ |
| + 0,010 % | 10 | $464,3 \pm 1,7$ | $467,7 \pm 1,8$ | $471,1 \pm 1,4$ | $474,3 \pm 1,1$ (8) |
| + 0,020 % | 5 | $464,5 \pm 0,9$ | $467,9 \pm 1,3$ | $471,4 \pm 1,1$ | $474,0 \pm 0,9$ |
| + 0,030 % | 5 | $464,4 \pm 1,5$ | $467,7 \pm 1,2$ | $471,4 \pm 1,3$ | $475,0 \pm 1,9$ |
| Mittlere Rotverschiebung in $\text{m}\mu$: | | $3,3 \pm 0,7$ (55) | $6,7 \pm 0,6$ (52) | $9,7 \pm 0,9$ (46) | |

Die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Bestimmungen der Lage des Maximums der Färbungsbande für die unverformten Kristallproben sowie für Verformungsdrucke von 1000, 2000 und 3000 g/mm² sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Man sieht, daß innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit *Verschiedenheiten weder zwischen natürlichen und zusatzfreien synthetischen Kristallen noch zwischen den letzteren und Kristallen mit Fremdzusatz vorhanden sind*. Die Rotverschiebungen der Färbungsbande konnten daraufhin für sämtliche Einzelkristalle gemittelt werden und *steigen ersichtlich proportional dem Verformungsdruck an*.

Von einer Ausdehnung der Versuche auf höhere Verformungsdrucke wurde abgesehen, da die *Druckfestigkeitsgrenze* der zusatzfreien synthetischen Kristalle in der Nachbarschaft von 3000 g/mm² gelegen ist und bei dieser Beanspruchung auch bei zahlreichen anderen Proben bereits Risse parallel zur Druckrichtung auftraten.

§ 5. *Besprechung der Versuchsergebnisse.* Die Unabhängigkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze der synthetischen Kristalle von der Menge des SrCl₂-Zusatzes zeigt, daß diese Grenze eine *grundsätzlich andersartige Kristalleigenschaft* darstellt als die nach verschiedenen Methoden bisher allein bestimmten *Streckgrenzen*. Der *starke Anstieg der Streckgrenzen mit zunehmendem Fremdstoffeinbau* (Fig. 1) stellt demnach *keine Eigenschaft des*

Fig. 1

Einfluß zunehmender Mengen unlöslicher Fremd-atome (Sr Cl₂) auf die Festigkeitseigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle.

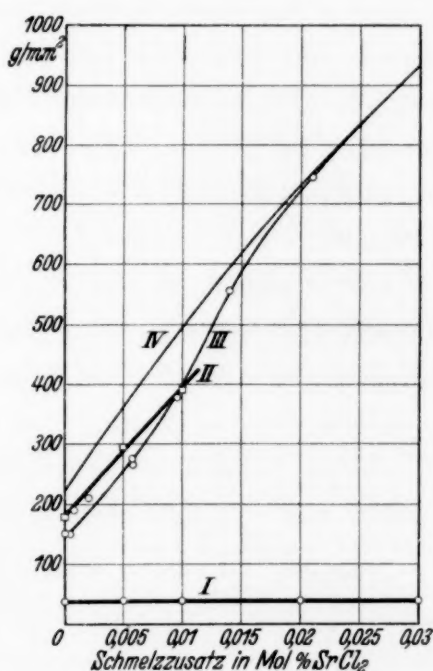
Kurve I: Photochemische Elastizitätsgrenze.

Kurve II: Photometrische Streckgrenze.

Kurve III: Streckgrenze, bestimmt mittels Translationsstreifung.

Kurve IV: Zerreißgrenze.

I und II für Druck, III und IV für Zug senkrecht zur Würfebene in Zimmertemperatur.



Plastizitätsbeginns dar — wie namentlich für Metallkristalle und metallische Werkstoffe bisher angenommen wird —, sondern bezieht sich auf ein bereits recht vorgeschrittenes Stadium der plastischen Verformung vermittelt durchlaufender Gleitebenen. An der photochemischen Elastizitätsgrenze sind *keine durchlaufenden Gleitebenen* festgestellt; nach spannungsoptischen Beob-

achtungen von Schütze an Kaliumhalogenidkristallen¹⁾ ist vielmehr das selbst das Auftreten *örtlich beschränkter Gleitvorgänge* anzunehmen. Es scheint somit berechtigt, die Bezeichnung „photochemische *Elastizitätsgrenze*“ nicht nur deshalb beizubehalten, weil diese Spannungsgrenze niedriger als alle sonstigen plastischen Grenzspannungen des Kristallmaterials gelegen ist. Andererseits kann nicht behauptet werden, daß die photochemische Elastizitätsgrenze mit „der“ Elastizitätsgrenze schlechthin zusammenfallen muß, wenn eine solche überhaupt vorhanden ist; durch den Zusatz „photochemisch“ dürfte hinreichend gekennzeichnet sein, daß die Höhe des erhaltenen Spannungswertes von der Empfindlichkeit des benutzten Versuchsvorgangs nicht unabhängig zu sein braucht.

Da die photochemische Elastizitätsgrenze durch Zerstörung von Farbzentren gekennzeichnet ist und diese Farbzentren nur am Orte von Kristallbaufehlern bestehen können²⁾, steht der Plastizitätsbeginn mit bestimmten Baufehlern des Kristallmaterials in ursächlichem Zusammenhang³⁾. Die Unabhängigkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze des synthetischen Steinsalzes vom SrCl_2 -Einbau findet daraufhin ihre einfachste Deutung durch die Annahme, daß ebensolche Baufehler wie im zusatzfreien Kristall auch in den Kristallen mit SrCl_2 vorhanden sind und daß ihnen daselbst auch die gleiche Bedeutung für den *Beginn* der Plastizitätsvorgänge zukommt, wogegen die durch die SrCl_2 -Einlagerung veränderten bzw. neu-geschaffenen Baufehler erst nach fortgesetzter Verformung zur Mitwirkung gelangen.

Die Unabhängigkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze vom Fremdstoffeinbau könnte zu der Vermutung führen, daß diese Grenze eine grundsätzlich *strukturunempfindliche* Kristalleigenschaft darstelle. Das ist jedoch *nicht* notwendig und auch nicht zutreffend, wie die bereits von Schröder gefundene Verschiedenheit der photochemischen Elastizitätsgrenzen von synthetischen und natürlichen Steinsalzkristallen beweist.

Dagegen hat es den Anschein, daß die dem natürlichen und künstlichen Kristallmaterial gemeinsame *Zunahme der Rotverschiebung der Färbungsbande mit dem Verformungsdruck eine strukturunempfindliche Eigenschaft* darstellt. Wenn dies zutrifft, sollte sie einer rein gittertheoretischen Deutung fähig sein. Wie Smekal hervorgehoben hat, entspricht das Ausmaß der

¹⁾ W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932, § 3. — ²⁾ A. Smekal, Wien. Akad. Anz. 1926, S. 195; für die wellenmechanische Begründung: A. Smekal, Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle in Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 11, C. — ³⁾ A. Smekal, Wien. Akad. Anz. 1927, S. 22, 46; Phys. ZS. **34**, 363, 1933.

Rotverschiebung für 3000 g/mm^2 einer *Energiezufuhr je Farbzentrum* von $0,05 \text{ Elektronenvolt}$ oder $8 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$. Wird durch homogene elastische Anspannung eines idealen Steinsalzgitters ein gleich großer Energiebetrag je Gitterbaustein zugeführt, so errechnet sich daraus eine Zugspannung senkrecht zur Würfelebene von etwa 300000 g/mm^2 , was größenordnungsmäßig mit der theoretischen Idealgitterfestigkeit von 200000 bis 400000 g/mm^2 übereinstimmt¹⁾. Die beobachtete Rotverschiebung der Färbungsbande berechtigt demnach zu dem Schluß, daß *an der Druckfestigkeitsgrenze des Steinsalzes am Orte von Kristallbaufehlern elastische Anspannungen von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit vorhanden sind*, so daß in Übereinstimmung mit dem makroskopischen Geschehen, jede weitere Steigerung der äußeren Beanspruchung daselbst tatsächlich zur Überwindung des Kristallzusammenhangs ausreicht. Da das Steinsalzgitter offenbar auch in Kristallen mit dem gitterfremden SrCl_2 -Einbau keine höheren Spannungen als die Idealgitterfestigkeit aufzunehmen vermag, muß hier bei übereinstimmendem Verformungsgrad der gleiche Zusammenhang zwischen Verformungsdruck und Rotverschiebung erwartet werden wie im reinen Kristall — wie das oben in der Tat gefunden worden ist.

Zusammenfassung. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die *photochemische Elastizitätsgrenze* des synthetischen Steinsalzkristalls bei molekulardispersen Einbau des gitterfremden SrCl_2 *ungeändert* bleibt. Sie ist gleichwohl eine strukturempfindliche Kristalleigenschaft. Die Unveränderlichkeit der photochemischen Elastizitätsgrenze gegenüber dem starken Anstieg der Streckgrenze mit zunehmender SrCl_2 -Menge belegt, daß die alleinige Bestimmung von Streckgrenzen zur Kennzeichnung des Plastizitätsbeginns von Kristallen sowohl qualitativ wie quantitativ unzureichend ist.

Die bei hohen Verformungsdrucken beobachtete *Rotverschiebung der Färbungsbande* des Steinsalzes ist unabhängig von der Herkunft und Reinheit des Kristallmaterials. Sie ist daraufhin als *strukturunempfindliche Kristalleigenschaft* anzusprechen; in der Tat erweist sich ihre Messung als gleichbedeutend mit einer *optischen Bestimmung der Idealgitterfestigkeit*.

Für die Anregung zu der vorstehenden Arbeit und für dauernde Förderung danke ich Herrn Professor A. Smekal herzlichst. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Mitbenutzung von Mitteln und Apparaten auch hier ergebenst gedankt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, 6. Juni 1934.

¹⁾ Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 363, 1933, § 4.

Absorptionsmessungen in den Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe.

Von S. Mrozowski in Warschau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1934.)

Es wurden nach einem photoelektrischen Verfahren die Absorptionskoeffizienten der Zn- und Cd-Dämpfe für verschiedene Wellenlängen bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Dampfes untersucht. Der Verlauf der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge hat sich als ganz ähnlich dem Fall der Absorption im Quecksilberdampf ergeben, wobei analoge Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit gefunden wurden.

Vor kurzem hat der Verfasser nach einem photoelektrischen Verfahren die Absorptionskoeffizienten α des Quecksilberdampfes für zehn in verschiedenen Bandengebieten gelegene Wellenlängen bestimmt und ihre Abhängigkeit von dem Druck und der Temperatur untersucht¹⁾. Es hat sich ergeben, daß bei konstantem Druck der Einfluß der Überhitzung im allgemeinen recht schwach, in verschiedenen Bandengebieten aber deutlich verschieden ist, was mit den Erwartungen im Einklang steht. Bei konstanter Temperatur aber wurden Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit gefunden, die in der Nähe der 2537 Å-Resonanzlinie stark wachsen und auch in der kurzwelligen Bande bei 2195 bis 1990 Å beobachtbar sind. Diese Abweichungen beruhen auf der Tatsache, daß in der die Experimentalergebnisse darstellenden Gleichung $\alpha = C \cdot p^\gamma$ (bei $T = \text{const}$), wo C und γ für jede Wellenlänge verschiedene Koeffizienten darstellen, der Exponent γ kleinere Werte als 2 annimmt (z. B. $\gamma = 1,72$ für 2557 Å). Da einerseits im Fall der Absorption, die durch die Anwesenheit der zweiatomigen Moleküle bedingt ist, eine quadratische Druckabhängigkeit zu erwarten ist, andererseits aber von Frank²⁾ gefunden wurde, daß die Absorption der 1854 Å-Linie proportional dem Dampfdruck verläuft, so war es sehr erwünscht, das zwischen dem vom Verfasser untersuchten Gebiet der relativ kleinen Abweichungen ($\gamma = 1,87$ bis 1,97) und dem von Frank gefundenen Gebiet der starken Abweichungen gelegene Übergangsgebiet 1854 bis 1990 Å zu erforschen. Der starken Absorption der kurzwelligen Spektrallinien in der angewandten Versuchsanordnung wegen konnten diesbezügliche Beobachtungen nicht durchgeführt werden. Da aber die Ähnlichkeit der drei Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkdämpfe

¹⁾ S. Mrozowski, Acta Phys. Polonica (im Erscheinen). — ²⁾ J. M. Frank, Phys. ZS. d. Sowjetunion 4, 637, 1933.

seit langem bekannt ist¹⁾ und die Lage der kurzwelligen Resonanzlinien in den beiden letztgenannten Dämpfen für die Untersuchungen mit der vom Verfasser angewandten Apparatur viel vorteilhafter erscheint, wurden Absorptionsmessungen in Zn- und Cd-Dämpfen durchgeführt, die die oben besprochene Lücke ausfüllen sollten.

Es wurde vom Verfasser gezeigt (l. c.), daß die Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit sich in dem Verlauf der aus der Formel

$$\lg_{10}(\alpha \cdot T) = -\frac{\lambda}{2,3 R T} + \text{Const}, \quad (1)$$

wo α den Absorptionskoeffizient des gesättigten Dampfes bezeichnet, berechneten Größe λ , die wir durch eine Analogie mit der in der Thermodynamik definierten Größe weiter als Verdampfungswärme bezeichnen werden, widerspiegeln. Eine dafür notwendige Bedingung ist die relative Kleinheit der Beeinflussung der Absorption durch die Temperaturvariation, was im Fall des Quecksilberdampfes nach den Messungen des Verfassers zutrifft. Aus Analogiegründen kann man vermuten, daß im Falle der Zn- und Cd-Dämpfe der Einfluß der Überhitzung des Dampfes wahrscheinlich auch relativ schwach ist²⁾. Dann wird angenähert $\lambda = \gamma \cdot \lambda_1$, wo λ_1 die Verdampfungswärme der Atome bedeutet, und es kann die in experimenteller Hinsicht unbequeme Untersuchung der Absorption des überhitzten Dampfes (Über-

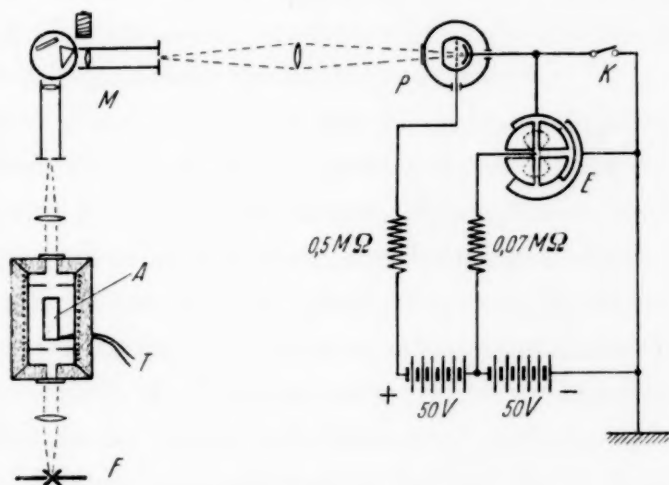


Fig. 1.

wachung der Temperaturkonstanz in zwei elektrischen Öfen) durch die Untersuchung der Absorption des gesättigten Dampfes ersetzt werden.

Die angewandte Versuchsanordnung ist mit der im Fall der Absorptionsmessungen im Hg-Dampfe benutzten im allgemeinen identisch. Sie ist

¹⁾ Vgl. z. B. S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **62**, 314, 1930. — ²⁾ Was im Fall des Cd-Dampfes durch orientierende Versuche von H. Kuhn u. S. Arrhenius (ZS. f. Phys. **82**, 716, 1933) gezeigt und schon früher durch die Ergebnisse der vom Verfasser durchgeführten Versuche über den Einfluß der Überhitzung auf die Bandenfluoreszenz nahegelegt wurde (siehe Anmerkung 1).

in der Fig. 1 dargestellt; was die Einzelheiten betrifft, sei auf die diesbezügliche Arbeit des Verfassers verwiesen (l. c.). F ist ein Cd-Funke, aus dessen Licht nach Passieren des Absorptionsgefäßes A mittels eines Hilgerschen Quarzmonochromators M das Licht einer bestimmten Wellenlänge ausgesondert wird, dessen Intensität mittels einer edelgasgefüllten von C. Leiss bezogenen Photozelle P bestimmt wird. Das benutzte zylinderförmige mit planen Fenstern versehene Absorptionsgefäß A war aus Quarz hergestellt, sorgfältig evakuiert und während einiger Tage geheizt. Erst dann wurde das reine Metall (es wurden Präparate „Kahlbaum“ benutzt) eingeführt, in das Absorptionsgefäß hinüberdestilliert, wobei die Quecksilberdämpfe durch ein in eine CO_2 -Äthermischung eingetauchtes U-Röhrchen ferngehalten wurden, und das Gefäß zugeschmolzen. Die Temperatur wurde mittels eines NiAl-NiCr-Thermoelementes T gemessen, wobei bei der Temperaturablesung immer auf die jeweilige Zimmertemperatur korrigiert wurde, weil die zweite Lötstelle sich frei in der Luft befand. Vor jeder Messung wurde ungefähr 5 Minuten gewartet, um der Temperaturkonstanz sicher zu sein. Wenn keine Schwankungen auftraten, wurde die Messung durchgeführt.

Der Photostrom wurde mit einem Quadrantenelektrometer E gemessen, dessen Schaltungsschema in der Fig. 1 dargestellt ist. Die Spannung an der Photozelle wurde so weit unterhalb der Entladungsspannung gehalten, daß die Proportionalität des Stromes und der Intensität des die Photozelle beleuchtenden Lichtes gesichert war. Um die Ermüdungserscheinungen in der Photozelle zu vermeiden, wurden in den Elektrometerkreis keine Kapazitäten eingeschaltet, sondern die Variation der Intensität des Lichtes wurde in recht weiten Grenzen durch Verbreiterung des Eintrittsspalt des Monochromators kompensiert. Da bei kleinen Spaltbreiten die Intensität keineswegs der Spaltbreite proportional ist, mußte die Apparatur geeicht werden, indem das Funkenlicht durch entsprechende Blenden abgeschirmt wurde und die Photoströme bei verschiedenen Spaltbreiten verglichen wurden. Die Eichung wurde auch während der Absorptionsmessung geprüft bei einer Dampfdichte bei der das Funkenlicht genügend abgeschwächt wird.

Der Absorptionskoeffizient wird nach der bekannten Formel berechnet:

$$\alpha = \frac{2,3}{l} \cdot \log_{10} (i_0/i), \quad (2)$$

wo l die Länge des Absorptionsgefäßes bedeutet und i_0 und i die bei gleicher Spaltbreite gemessenen Photoströme ohne Absorption (die Temperatur des Ofens betrug 300 bis 400° C) und bei der gegebenen Temperatur des Absorptionsgefäßes sind. Die Messungen wurden in der Weise durch-

geführt, daß zuerst der Photostrom bei kaltem Ofen (300 bis 400° C; Nullstromablesung i_0) bestimmt, später eine ganze Serie der Messungen bei verschiedenen Dampfdichten durchgeführt und endlich wieder abgewartet wurde, bis der Ofen erkaltete, worach die erstgemachte Messung wiederholt wurde.

Eine Reihe der am Anfang durchgeführten Messungen hat so stark voneinander abweichende Absorptionskoeffizienten ergeben, daß nach einer Ursache dieser Diskrepanzen gesucht werden mußte. Es hat sich gezeigt, daß während der Temperaturzunahme die Temperaturverteilung im Ofeninnern Veränderungen erfuhr, indem der anfänglich an einem Ende des Absorptionsgefäßes im unteren Teil des Planfensters befindliche Metallkristall auf die beiden Planfenster (hauptsächlich in die Mitte) in Form dünner Häutchen hinüberdestillierte und das hindurchtretende Licht wesentlich abschwächte. Diese Veränderung der Temperaturverteilung ist wahrscheinlich mit dem Abkühlen der Fenster durch Strahlung bei höheren Temperaturen verbunden (wegen der Anwesenheit entsprechender Blenden im Ofeninnern kann die Wärmestrahlung nach außen nur durch die Fenster vor sich gehen). Wenn der Ofen langsam nach Durchführung der Messungen abgekühlt wird, so destilliert das Metall nach unten zurück und bei Prüfung des Nullstromes wird keine Anomalie gefunden¹⁾; bei einer schnellen Abkühlung bleibt dagegen das Häutchen am Fenster zurück und verkleinert die Nullstromablesung in einer von Versuch zu Versuch schwankenden Weise. Die hervor gehobene Schwierigkeit wurde nach mehreren Versuchen dadurch vermieden, daß das Absorptionsgefäß nicht in der Achse des Ofens, sondern im oberen Teil des Ofens angeordnet wurde; dann tritt die Erscheinung des Hinüberdestillierens nicht mehr auf, weil in der Nähe der Ofenwände ein starker Temperaturgradient herrscht und das Metall sich im ganzen untersuchten Temperaturbereich stets an der von der Ofenwand entferntesten Stelle kondensiert.

Da die Erwärmung und die Abkühlung des Ofens recht lange dauert, wurde versucht, ein Verfahren zu benutzen, das die Nullstromablesung gleich nach jeder Strommessung gestattet. Es wurde in den Ofen das Ende eines Quarzröhrchens eingeführt und befestigt; dann konnte nach jeder Messung durch Blasen die Temperatur der Stelle, wo das kondensierte Metall sich befand, sehr schnell bis ungefähr 300° C erniedrigt und die Nullstrom-

¹⁾ Wahrscheinlich hat diese Erscheinung bei den früher vom Verfasser durchgeführten Messungen (S. Mrozowski, *Nature* **125**, 528, 1930 und derselbe, *Wszechświat* 1930, S. 101) mitgewirkt. Es muß auch eine Rechenkorrektur berücksichtigt werden (vgl. die im Druck befindliche Arbeit des Verfassers l. c.).

ablesung vorgenommen werden. Da man aber niemals sicher sein konnte, ob nicht durch die schnelle Abkühlung langdauernde Destillationen im Gefäßinnern hervorgerufen wurden, wurde dies Verfahren bei den endgültigen

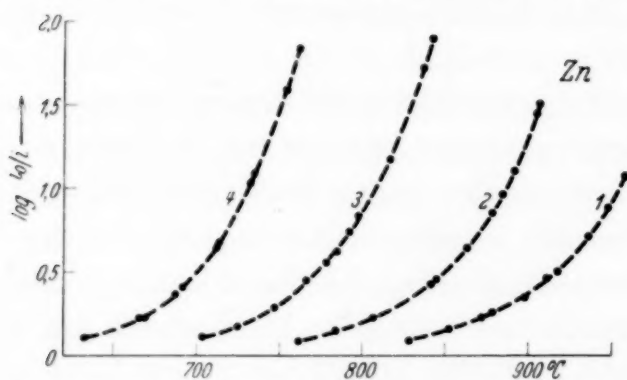


Fig. 2.

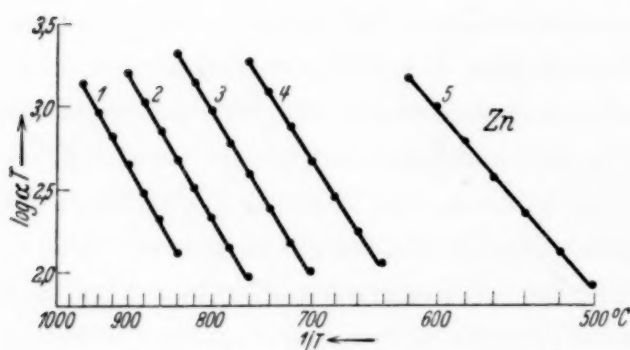


Fig. 3.

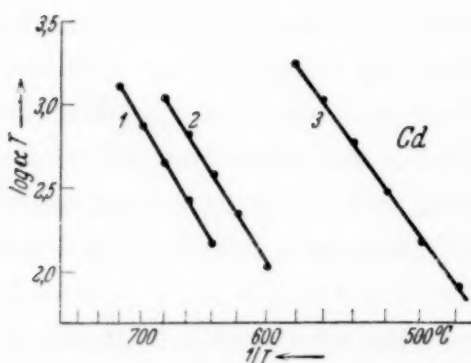


Fig. 4.

Versuchen nicht angewandt, obwohl es mit den nach verschiedenen Methoden erhaltenen völlig übereinstimmende Resultate ergeben hat.

Eine typische Schar von Kurven, die den Verlauf der bei einer Meßreihe gefundenen $\lg_{10} (i_0/i)$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Zinkdampfes darstellt, ist in der Fig. 2 wiedergegeben, wobei die Numerierung der Kurven folgenden untersuchten Spektrallinien des Cadmiumfunken entspricht:

1. 2749 Å, 2. 2573 Å,
3. 2313 Å, 4. 2195 Å,
5. 2144 Å.

Diese Bezeichnungsart wird im folgenden beibehalten. Die Beobachtungswerte sind in der Fig. 2 mit schwarzen Kreisen bezeichnet. Die Meßergebnisse wurden weiter folgenderweise ausgewertet:

Durch die Beobachtungs-

punkte wurden möglichst glatte Kurven gezogen und die Ordinaten dieser Kurven (also die in dieser Weise gemittelten $\lg_{10} (i_0/i)$ -Werte) für verschiedene sich um 20° unterscheidende Temperaturen abgelesen. Daraus wurden die entsprechenden Absorptionskoeffizienten α nach der Formel (2) berechnet (die Länge des Absorptionsgefäßes betrug 78 mm) und die erhaltenen Ergebnisse zur Konstruktion der Kurven Fig. 3 und 4 benutzt. Die Absorptionskoeffizienten α sind hier in cm^{-1} angegeben.

Die Kurven in Fig. 3 und 4 zeigen einen linearen Verlauf; das ermöglicht, aus ihrer Neigung die Verdampfungswärmen λ nach (1) zu berechnen. Die gefundenen Zahlenwerte (in kcal/Mol) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der Verdampfungswärmen.

| | 1. 2749 | 2. 2573 | 3. 2313 | 4. 2195 | 5. 2144 |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zn | 52 | 52 | 49 | 45,5 | 34 |
| Cd | 48,5 | 46 | 40 | — | — |

Die Extrapolation der Geraden in Fig. 3 und 4 ermöglicht, den Verlauf der Absorption bei einer bestimmten Temperatur zu finden. Im oberen Teil der Fig. 5 wurden die Logarithmen der durch Extrapolation erhaltenen α -Zahlenwerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl eingetragen. Gleichzeitig wurde die früher vom Verfasser für die entsprechende Bande des Hg-Dampfes erhaltene analoge Kurve eingetragen, indem alle Kurven in horizontaler Richtung so verschoben wurden, daß die kurzwelligen Resonanzlinien übereinandergelagert erscheinen. Die Temperaturen der gesättigten Dämpfe, für die die Extrapolationen durchgeführt wurden, sind 300° C für den Hg-Dampf, 675° C für Cd, und 760° C für Zn. Sie wurden so gewählt, daß bei diesen Temperaturen die Konzentrationen der Atome annähernd gleich seien. Die Hg-Kurve wurde durch den von Frank (l. c.) für die 1854 Å-Linie gefundenen Absorptionskoeffizienten vervollständigt, indem aus den von Frank angegebenen Daten bei Beachtung der Druckproportionalität der α -Zahlenwert für den der Temperatur von 300° C entsprechenden Druck des gesättigten Dampfes durch Extrapolation erhalten wurde.

Frank hat darauf hingewiesen, daß der Absorptionskoeffizient für die 1854 Å-Linie überraschend groß ist, da, wenn die Absorption der Druckproportionalität wegen als atomare Erscheinung gedeutet werden soll, der durch Dispersionsmessungen gefundene Absorptionskoeffizient der 1849 Å-Resonanzlinie vielmal zu klein erscheint. Vor kurzem hat Stücklen¹⁾ versucht, diese Diskrepanz durch die im Funkenlicht recht große Verbreiterung der 1854 Å-Linie zu erklären, die eine scheinbare Vergrößerung der Absorption hervorrufen kann. Eine derartige Erklärung scheint dem Verfasser aus verschiedenen Gründen nicht ausreichend; wie aber der Verlauf der Kurven in Fig. 5 zeigt, trifft die Erklärung auch nicht zu: der Franksche Zahlenwert scheint eher zu klein als zu groß zu sein. Es ist auch aus einem anderen Grunde zu erwarten, daß dieser Zahlenwert zu

¹⁾ H. Stücklen, Naturwissensch. 22, 288, 1934.

klein sein kann. Es wurde nämlich bei der Extrapolation vom Verfasser angenommen, daß im ganzen Druckbereich (bis 246 mm) $\gamma = 1$ ist, da aber die Druckproportionalität von Frank nur bis 16 mm festgestellt wurde, so scheint es möglich, daß bei höheren, von Frank nicht untersuchten Drucken, der Exponent γ etwas größere Zahlenwerte annehmen kann. Wahrscheinlich sind für eine gegebene Wellenlänge die Größen γ und λ

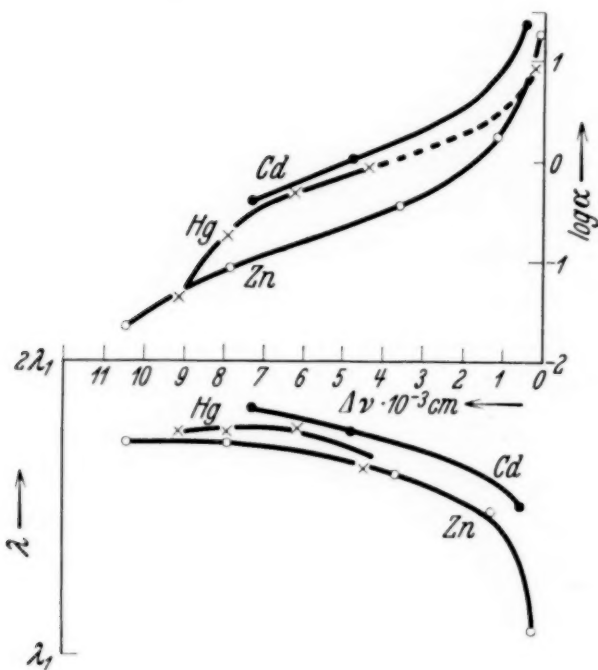


Fig. 5.

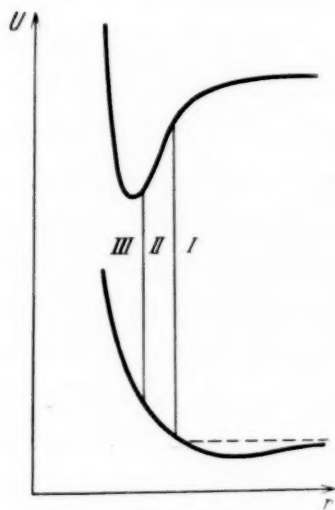


Fig. 6.

keine Konstanten, sondern weisen eine so schwache Abhängigkeit von den Beobachtungsbedingungen auf, daß die Kurven z. B. in Fig. 3 und 4 annähernd durch Gerade dargestellt werden können.

Die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten sind für alle drei Metaldämpfe von derselben Größenordnung, was mit den Erwartungen im Einklang ist. Die Dissoziationswärmen der Hg_2 - und Cd_2 -Moleküle sind angenähert bekannt¹⁾, das Verhältnis der Molekülkonzentrationen kann aber nicht berechnet und mit den Ergebnissen der Absorptionsmessungen verglichen werden. Was den Verlauf der Absorptionskurven in der Nähe der Resonanz

¹⁾ H. Kuhn u. K. Freudenberg, ZS. f. Phys. **76**, 38, 1932 und H. Kuhn u. S. Arrhenius, l. c. Bei den Berechnungen wird in beiden Fällen $\gamma = 2$ angenommen, was nur im Fall der 3178 Å-Cadmiumbande wahrscheinlich zutrifft (in der ihr analogen 2345 Å-Quecksilberbande wurde $\gamma = 2$ vom Verfasser festgestellt). Im Fall der 2540 Å-Hg-Bande sind Abweichungen zu erwarten, so daß die von Kuhn und Freudenberg gefundene Dissoziationswärme der Hg_2 -Moleküle zu hoch wäre.

linien betrifft, scheint die Lage der Hg-Kurve unterhalb der Cd-Kurve mit dem Ergebnis der Dispersionsuntersuchungen von Kuhn¹⁾ und von Wolfsohn²⁾, daß für die kurzwelligen Resonanzlinien $f_{\text{Hg}} < f_{\text{Cd}}$ ist, in Übereinstimmung zu sein.

Die Form der $\lg \alpha$ -Kurven kann leicht auf Grund der Betrachtung des Potentialkurvenverlaufs für den schwach gebundenen unteren Normalzustand und den stark gebundenen angeregten Zustand des Metallmoleküls gedeutet werden. In Fig. 6 sind die beiden Potentialkurven für den betreffenden Übergang des Moleküls dargestellt; die untere entspricht dem Zerfall des Moleküls in zwei normale Atome, die obere wird dem angeregten Zustand 2^1P_1 eines der Atome zugeordnet. Die Absorption erfolgt aus einem echten Molekülzustand von schwacher Bindung (der Teil der Kurve unterhalb der gestrichelten Linie), oder aus einem Stoßzustand zweier Atome mit positiver kinetischer Energie (linker Teil der unteren Kurve oberhalb der gestrichelten horizontalen Linie). Kuhn und Freudenberg (l. c.) haben im analogen Fall der langwelligen Absorptionsbande des Hg-Dampfes gezeigt, daß dem stark abfallendem Teil der $\lg \alpha$ -Kurve in der Nähe der Resonanzlinie das in Fig. 6 mit I bezeichnete Absorptionsgebiet entspricht; der lineare Teil der $\lg \alpha$ -Kurve wird durch Absorption der Moleküle hervorgerufen, in denen die Atome im Molekül (genauer gesprochen — im Quasimolekül) weniger voneinander entfernt sind, und deren beide Potentialkurven, d. h. die untere und die obere, annähernd durch Gerade approximiert werden können (Gebiet II). Wie Kuhn und Freudenberg hervorgehoben haben, ergibt sich die Linearität der $\lg \alpha$ -Kurve als direkte Folge des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für die zusammenstoßenden Atome. Wenn man zu noch kleineren Atomentfernungen, also in das Gebiet III übergeht, so ist leicht zu ersehen, daß die $\lg \alpha$ -Kurve wiederum einen stärkeren Abfall in der Richtung der langen Wellenlängen aufweisen muß³⁾. Eine diesbezügliche Krümmung ist in der Fig. 5 im Fall der Zn- und Hg-Dämpfe am langwelligen Ende der Kurven ersichtlich (besonders ausgeprägt im Fall des Hg-Dampfes).

Die Neigung der beiden Cd- und Zn-Kurven im Gebiet II beträgt etwa 1,8/10000, es sind die geradlinigen Teile etwas stärker als im Fall der Hg-Bande (1,65/10000) geneigt. Die Neigung ist aber keineswegs von den Beobachtungsbedingungen unabhängig, indem bei Steigerung der

¹⁾ W. Kuhn, *Naturwissenschaften* **14**, 48, 1926. — ²⁾ G. Wolfsohn, *ZS. f. Phys.* **63**, 634, 1930. — ³⁾ Eine dem Gebiet III entsprechende Krümmung in der langwelligen Quecksilberbande wurde von Kuhn und Freudenberg (l. c.) nicht gefunden.

Temperatur des gesättigten Dampfes die letztere allmählich immer kleiner wird, was mit der Verschiedenheit der Verdampfungswärmen λ für verschiedene Bandengebiete direkt zusammenhängt.

Im unteren Teil der Fig. 5 ist der Verlauf der Verdampfungswärmen λ für die drei Metalldämpfe dargestellt, wobei die Hg-Kurve der zitierten, sich im Druck befindenden Arbeit des Verfassers entnommen wurde. Die Verdampfungswärmen sind in relativer Skale (und nicht in kcal/Mol) gezeichnet worden, um die Ähnlichkeit der Kurven besser hervorzuheben. Die Verdampfungswärmen der Atome wurden zu 15,5, 26,5, 30,5 kcal/Mol für die Hg, Cd und Zn-Atome angenommen. Wie schon bemerkt wurde, muß aus den starken Abweichungen der λ -Werte von $2\lambda_1$ die Ungültigkeit des Gesetzes der quadratischen Druckabhängigkeit gefolgert werden. Es ist sehr interessant, daß, ähnlich dem Frankschen Ergebnis im Hg-Dampf, im Zinkdampf für die nahe der Resonanzlinie gelegene 2144 Å-Linie eine annähernd lineare Druckabhängigkeit gefunden wurde. Aber auch in weit von den Resonanzlinien entfernten Gebieten treten Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit hervor, die viel größer als die möglichen Versuchsfehler erscheinen. In welcher Weise diese Erscheinung gedeutet werden soll, scheint zur Zeit dem Verfasser gänzlich unklar.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Białobrzeski für das Interesse an dieser Arbeit auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VI¹⁾.

Die Neukonstruktion eines Mikrodiffusionsapparates zur Diffusionsmessung an ungefärbten und gefärbten Flüssigkeiten.

Von **Reinhold Fürth** und **Rudolf Zuber** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

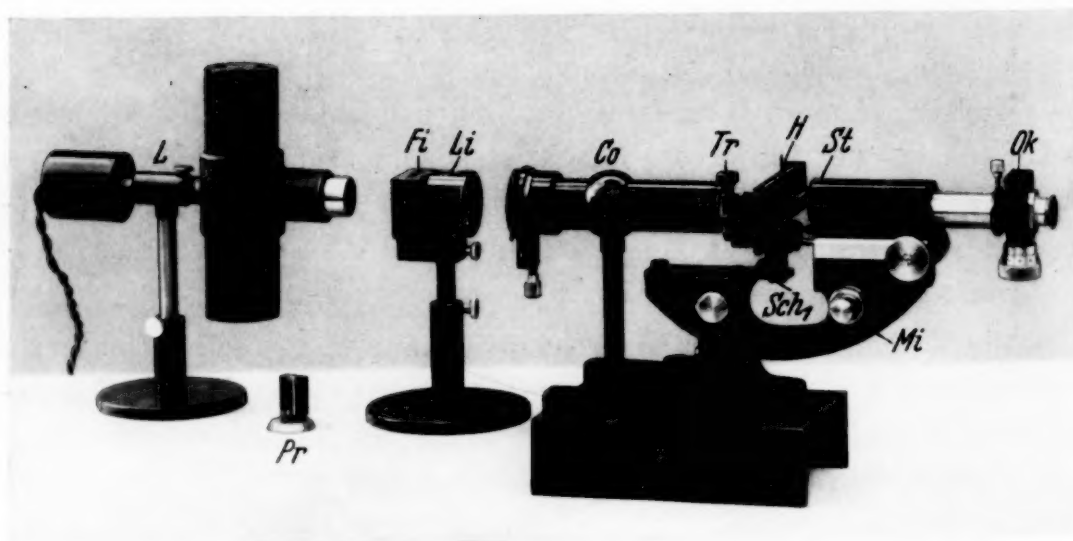
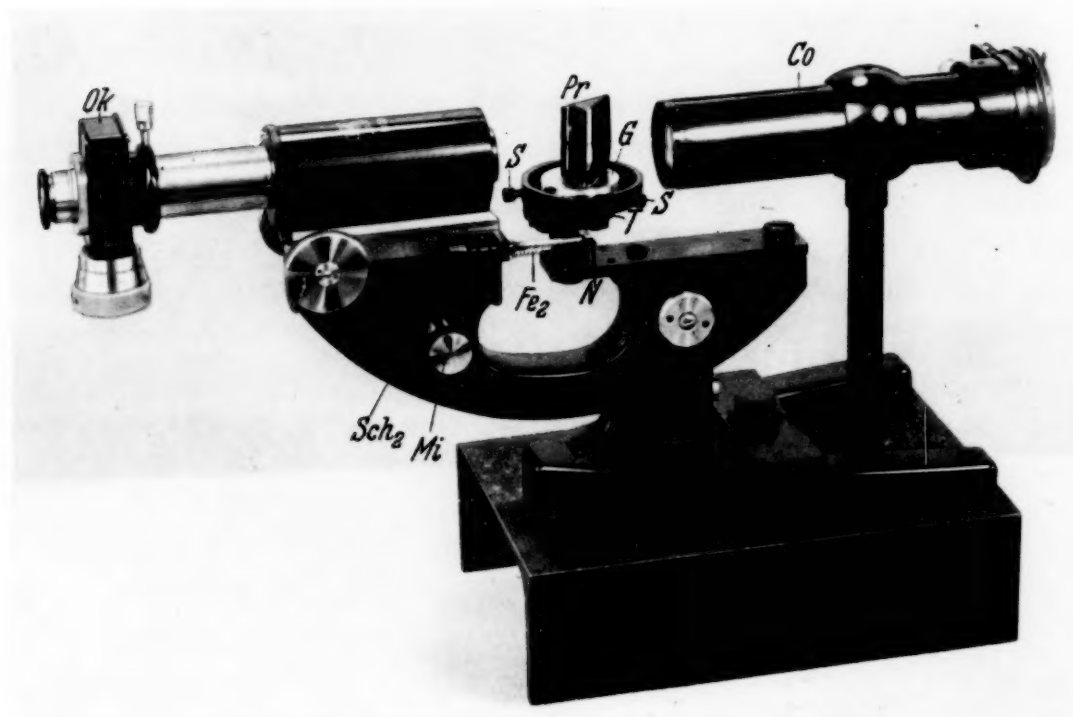
Als Verbesserung früher verwendeter Apparaturen wird ein neu konstruierter Mikrodiffusionsapparat beschrieben, der nach den in den vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe beschriebenen Prinzipien die Diffusionsmessung sowohl an ungefärbten, wie auch an gefärbten Flüssigkeiten gestattet.

1. In einer früheren Arbeit dieser Reihe²⁾ (im folgenden mit II. bezeichnet) hat der eine von uns (Z.) einen Mikrodiffusionsapparat zur Diffusionsmessung an ungefärbten Flüssigkeiten beschrieben, dessen Prinzip darin besteht, das Fortschreiten des einer bestimmten Konzentration zugehörigen Grenzwinkels der Totalreflexion mit der Zeit in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen. Schon früher haben ferner Fürth und Mitarbeiter³⁾ eine Mikromethode zur Diffusionsmessung an gefärbten Flüssigkeiten angegeben, deren Prinzip darin besteht, das Fortschreiten der einer bestimmten Konzentration zugehörigen Farbtiefe mit der Zeit auf kolorimetrischem Wege ebenfalls in mikroskopischen Dimensionen zu verfolgen. Unsere Bestrebungen gingen nun dahin, die beschriebenen Anordnungen auf Grund der inzwischen damit gemachten Erfahrungen weiter zu verbessern und ihre Handhabung zu vereinfachen, ferner womöglich einen Apparat zu konstruieren, der zur Anwendung beider Meßmethoden geeignet wäre.

Dies scheint nun in der Tat gelungen zu sein und es soll im folgenden der nach diesen neuen Gesichtspunkten konstruierte Mikrodiffusionsapparat in der Form beschrieben werden, die ihm in gemeinsamer Arbeit mit den optischen Werkstätten der Firma Carl Zeiß in Jena gegeben wurde,

¹⁾ R. Fürth, ZS. f. Phys. **79**, 275, 1932; R. Zuber, ebenda, S. 280, 291; R. Zuber u. K. Sitte, ebenda, S. 306; K. Sitte, ebenda, S. 320. — ²⁾ R. Zuber, ebenda, S. 280; vgl. auch Phys. ZS. **30**, 882, 1929. — ³⁾ R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925; Kolloid-ZS. **41**, 300, 1927; E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1927; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloid-ZS. **41**, 304, 1927; A. Nistler, Kolloidchem. Beihefte **28**, 296, 1929; Protoplasma **13**, 517, 1931; Kolloidchem. Beihefte **31**, 1, 1930.

von denen der Apparat unter dem Namen „Mikrodiffusionsapparat nach Fürth und Zuber“ demnächst in den Handel gebracht werden wird.



Die Fig. 1 zeigt den Apparat mit aufgesetztem Prisma zur Diffusionsmessung an ungefärbten Flüssigkeiten. Fig. 2 zeigt eine Totalansicht der Apparatur mit Beleuchtungsvorrichtung und Farbfilter und dem neuen

Kammerträger zur kolorimetrischen Messung gefärbter Flüssigkeiten; links unten ist das herausgenommene Prisma mit der Diffusionskammer für ungefärbte Flüssigkeiten zu sehen.

2. Am Prinzip der Meßanordnung für ungefärbte Flüssigkeiten ist gegenüber der in der Mitteilung II beschriebenen Apparatur nichts Wesentliches geändert worden, wenn auch die Konstruktion in technischer Hinsicht bedeutend verbessert wurde.

Der Hauptbestandteil der Apparatur, das Prisma mit der seitlich aufgekitteten Diffusionskammer, wurde vollkommen neu konstruiert. Der von uns früher benutzte schmale Schieber, der in der Längsrichtung der Kammer eingeschoben wurde (vgl. II, Fig. 9, 10), hat den Nachteil, daß er sehr dünn ist und sich leicht verbiegt, da er sehr genau in den Führungsspalt hineinpassen muß. Da er ferner innerhalb der Kammer selbst nicht

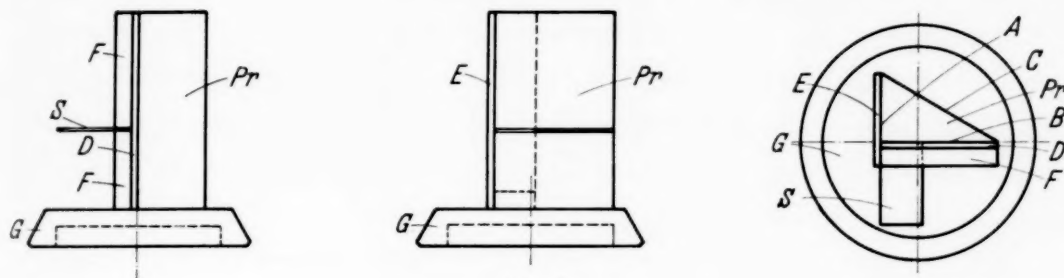


Fig. 3.

geführt ist, muß er sehr genau in die Kammer eingepaßt sein, um ihre beiden Hälften vor dem Herausziehen verläßlich zu trennen. Dies bewirkt aber wieder, daß durch das wiederholte Hinein- und Herausschieben des Schiebers die auf Hochglanz polierten Seitenwände der Kammer in Kürze verkratzt werden und das Prisma neu poliert werden muß.

Bei der in der Fig. 3 im Seiten-, Auf- und Grundriß gezeigten Neukonstruktion wird der Schieber *S* von der Seite, also nicht wie früher in der Beobachtungsrichtung, sondern senkrecht hierzu, in die Kammer hineingeschoben, wobei er in einer Führungsrinne gleitet, die in der seitlichen Wand *F* der Kammer ausgespart ist, welche zu diesem Zwecke bedeutend dicker gemacht werden mußte. Der Schieber hat nunmehr als Breite nicht mehr die *Breite*, sondern die *Länge* der Kammer, wodurch er sehr viel steifer wird und sich kaum verbiegen kann. Er gleitet ferner nicht mehr an den Seitenwänden der Kammer, sondern wird nur gegen die Wand *B* beim Einschieben angedrückt, so daß die Beschädigung der Kammerwände vermieden wird. Da ferner der Schieber jetzt nicht durch die Länge, sondern durch die Breite der Kammer ein- und ausgeschoben wird, ragt er nur ein kleines Stück seiner eigenen Länge in die Kammer hinein und die ganze Ver-

schiebung beträgt nur die Kammerbreite (statt wie früher die Kammerlänge); hierdurch ist die Gefahr der Wirbelbildung in der Flüssigkeit beim Herausziehen des Schiebers wesentlich vermindert. Schließlich ist es, da, wie erwähnt, der Schieber senkrecht zur Blickrichtung geschoben wird, möglich, das Herausziehen des Schiebers direkt im Mikroskop zu beobachten, so daß man, falls doch durch das Herausziehen eine Störung der Grenzschicht entstehen sollte, die betreffende Messung sofort abbrechen kann.

Die weiteren Details der neuen Kammerkonstruktion sind aus der Fig. 3 wohl ohne weiteres klar (die Buchstaben entsprechen den in den Fig. 9 und 10 von II verwendeten). Die Kammer ist seitlich durch die Wand *B* des Prismas *Pr*, durch die aus planparallelen Objektträgern hergestellten Wände *D* und *E* und die oben erwähnte Wand *F* begrenzt. Beobachtet wird durch *E* hindurch, das auf der Innenseite mattiert ist.

Als Lichtquelle dient wie früher eine Hg-Dampflampe *L* (Fig. 2) in Verbindung mit dem Zeißschen Spezialfilter *Fi*, das nur die grüne Hg-Linie 5461 Å durchläßt. Es ist zusammen mit der Linse *Li*, die das Licht auf die Kollimatorblende konzentrieren soll, auf einem verstellbaren Fuß montiert (Fig. 2).

Die Konstruktion des Kollimators *Co* ist im wesentlichen die gleiche wie früher. Die Beobachtung erfolgt ebenfalls, wie früher, mit einem 20fach vergrößernden Mikroskop, das zusammen mit dem Kollimator auf einer festen Bodenplatte justierbar angebracht ist. Als Kammerhalter dient das um eine vertikale Achse drehbare Tischchen *T*, das im Bedarfsfalle durch Anziehen der Schraube *Sch*₁ (Fig. 2) in seiner Stellung fixiert werden kann. Die konische Bodenplatte *G* des Prismas wird in die Vertiefung auf der Oberseite des Tischchens eingesetzt und durch die seitlichen Schrauben *s* (Fig. 1) justiert und befestigt. Die genaue Null-einstellung des Prismas (vgl. II, § 3) erfolgt durch Betätigung der Schraube *Schr*₂ (Fig. 1 und 4), deren Mutter an der Mikroskopschiene befestigt ist und deren Spitze gegen die Nase *N* des Tischchens stößt. Die Feder *Fc*₂ drückt *N* gegen die Schraubenspitze und verbürgt eine sichere Berührung beider Teile. Bei den weiteren Messungen bleibt die Schraube *Sch*₂ in ihrer Lage und die für den Meßvorgang wesentliche Verdrehung des Prismas erfolgt wie früher durch Betätigung der Mikrometerschraube *Mi* der Feinverstellung des Mikroskops. Die Eichung und die Messungen erfolgen genau so, wie es in den früheren Arbeiten beschrieben wurde.

Als Mikroskopokular dient auch jetzt das Zeißsche Okularschraubenmikrometer *Ok*, in dem außer der horizontalen Strichmarke noch ein hori-

zontaler Spalt passender Breite eingeschoben ist, um das Auge vor zu rascher Ermüdung zu schützen und so die Meßgenauigkeit zu erhöhen. (Außerdem dient der Spalt noch zur Messung gefärbter Lösungen, wie in 3. beschrieben wird.) Die Ablesung der Höhe der Strichmarke bzw. des Spaltes erfolgt an der Trommelteilung des Okularschraubenmikrometers.

3. Um den Mikrodiffusionsapparat auch zur Diffusionsmessung an gefärbten Flüssigkeiten nach den früher von Fürth und Mitarbeitern ¹⁾ entwickelten Methoden zu benutzen, muß, wie oben bereits erwähnt wurde,

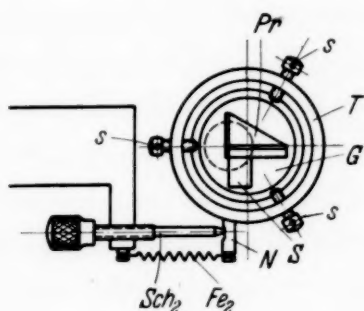


Fig. 4.

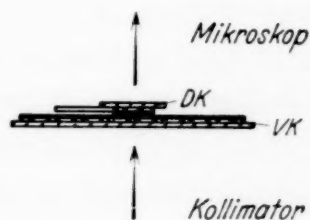


Fig. 5.

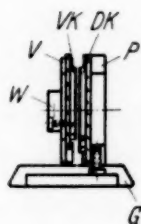


Fig. 6 a.

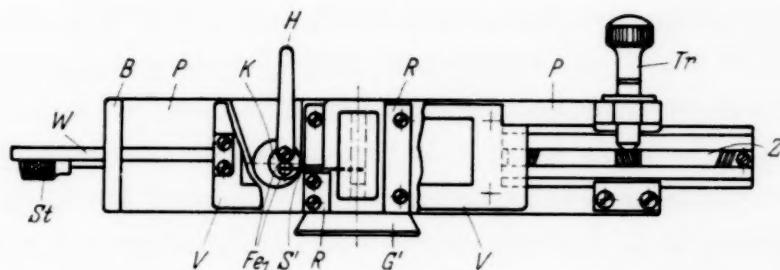


Fig. 6 b.

das Prisma durch den Kammerträger ersetzt werden, wie es die Fig. 2 zeigt. Die Details der Konstruktion des Kammerträgers sind aus den Fig. 5 und 6 ersichtlich. Er sitzt auf einer der Grundplatte G für das Prisma völlig gleichen Grundplatte G' , die auf dem Tisch T aufgesetzt und durch die Schrauben s befestigt wird. Der Tisch wird so lange gedreht, bis der Kammerträger senkrecht zur Blickrichtung des Beobachters steht und dann durch die Schraube Sch_1 fixiert. Die mikrometrische Drehvorrichtung für den Tisch wird bei dieser Meßmethode nicht benutzt.

Die Grundplatte G' trägt die vertikale Platte P (Fig. 6), die in der Mitte einen rechteckigen Ausschnitt hat, der an der dem Mikroskop ab-

¹⁾ Siehe Fußnote 3, S. 609.

gekehrten Seite die Führungsvorrichtung R trägt. Sie dient zur Aufnahme der Diffusionskammer DK , die in R von oben eingeschoben wird. Die Diffusionskammer besteht aus einem rechteckigen, oben offenen und genau planparallelen Glasrahmen, auf den als vordere Begrenzungsfläche ein Objektträger, als hintere ein Deckglas mit Kanadabalsam aufgekittet ist. Durch einen seitlichen Spalt des Glasrahmens in etwa einem Drittel der Höhe der Kammer wird in horizontaler Richtung der aus einem Stahlstreifen bestehende Schieber S' in die Kammer eingeschoben.

Die Betätigung des Schiebers erfolgt auf die folgende Weise: Durch Drehen des Hebels H wird zunächst das aus der Kammer herausstehende Ende des Schiebers, das durch eine entsprechende Aussparung von R hindurchgeführt ist (Fig. 6 b) zwischen den beiden Federn Fe_1 festgeklammt. Zieht man nun an dem zur rechten Seite des Beobachters befindlichen und in der Fig. 2 ersichtlichen Knopf der Stange St (in Fig. 6 b links,) die in den Klotz K eingeschraubt ist, so zieht man damit den Schieber aus der Kammer heraus. Diese Einrichtung gestattet ein sehr gleichmäßiges und streng horizontales Herausziehen des Schiebers und dadurch die Ausbildung einer scharfen Grenze zwischen den Flüssigkeiten in den beiden Kammerhälften nach dem Herausziehen des Schiebers, was für die weitere korrekte Ausbildung des Diffusionsvorganges wesentlich ist. Da K nur gerade einen Spielraum von der Breite der Diffusionskammer hat, kann der Schieber bei der Betätigung von St nur so weit aus der Kammer herausgezogen werden, daß die Kammer selbst völlig frei wird, der seitliche Schieberspalt aber durch den Schieber abgedichtet ist, so daß durch den Spalt keine Flüssigkeit austreten und in der Kammer keine Störung entstehen kann.

Zur Aufnahme der Vergleichskammern, von denen acht Stück vorgesehen sind, dient der Rahmen V , der mittels der Zahnstange Z und des Triebes Tr längs der Platte P in horizontaler Richtung verschoben werden kann; die Stange W dient hierbei als Führung.

Die Vergleichskammern haben alle genau die gleiche Größe wie die Diffusionskammer und sind nebeneinander auf einem Glasträgerstreifen aufgekittet. Sie werden unten und seitlich durch planparallele Glasstreifen begrenzt, die genau die gleiche Dicke haben, wie der Glasrahmen der Diffusionskammer. Oben sind sie zum Zwecke der Füllung offen, die hintere Begrenzung bildet der eben erwähnte Trägerstreifen, die vordere Begrenzung bilden Deckgläschen, die wieder die gleiche Dicke haben wie die bei der Diffusionskammer verwendeten. Der Abstand je zweier Kammern ist genau gleich ihrer Breite. Auch hier dient als Kittmittel vollkommen durchsichtiger und farbloser Kanadabalsam.

Der Vergleichskammerstreifen V_k wird in den oben erwähnten Rahmen V von oben so eingesetzt, daß der Trägerstreifen dem Kollimator, die Deckgläserseite der Kammern der Diffusionskammer und dem Mikroskop zugekehrt ist, wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, die den Kammerträger von oben gesehen zeigt. Der Zwischenraum zwischen der Diffusionskammer und den Vergleichskammern ist so eng als möglich gemacht, um die Einstellung des Mikroskops, dessen Objektiv eine geringe Tiefenschärfe hat, auf beide Kammern gleichzeitig mit möglichst geringem Fehler zu ermöglichen.

Durch Betätigung des Triebes Tr wird VK so eingestellt, daß die Diffusionskammer genau zwischen zwei Vergleichskammern steht, wie es die Fig. 5 erkennen läßt. Im Gesichtsfeld des Mikroskops sieht man dann in der Mitte die Diffusionskammer, rechts und links flankiert von je einer Vergleichskammer. Da das aus dem Kollimator austretende parallele Strahlenbündel sowohl in der Mitte als auch an den Seiten stets die gleiche Glasdicke zu durchsetzen hat, ist auch die Absorption durch die vorderen und hinteren Begrenzungswände der Kammern in der Diffusionskammer ebenso groß, als in den Vergleichskammern, so daß sie bei der kolorimetrischen Messung keinen Fehler bewirken kann. Dadurch, daß man bei einer Stellung von VK neben der Diffusionskammer gleichzeitig zwei verschiedene Vergleichskammern sieht, können in je einer Stellung Messungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen gemacht werden, was den Arbeitsaufwand für die Messungen wesentlich verkleinert und auch die Meßzeit verkürzt. Um den Wechsel der Vergleichskammern rasch durchführen zu können, ist V am Rande mit Strichmarken versehen, die voneinander um je eine Kammerbreite abstehen.

Zur Beleuchtung kann eine beliebige, genügend starke Lichtquelle Verwendung finden, wobei man auch zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei manchen Farbstoffen mit Vorteil geeignete Farbfilter einschalten kann (das Monochromatfilter Fi ist natürlich hier zu entfernen). Zweckmäßigerweise wird ferner zwischen Lichtquelle und Apparat ein Wasserfilter geschaltet, um die ultrarote Strahlung auszufiltern und dadurch die Diffusionskammer vor schädlicher Erwärmung zu schützen, die zu Konvektionsströmungen Anlaß geben könnte.

Der Vorgang bei der Messung ist der gleiche, wie er in den vorhergehenden Arbeiten¹⁾ beschrieben wurde. Die Vergleichskammern werden mit entsprechend gewählten Verdünnungen der zu untersuchenden Lösung

¹⁾ Siehe Fußnote 3, S. 609.

gefüllt. Die einer bestimmten unter diesen Konzentrationen zugehörige Fortschrittgsgeschwindigkeit der Diffusion wird ermittelt, indem die entsprechende Vergleichskammer neben die Diffusionskammer geschoben und durch Verschieben des Okularspaltes in vertikaler Richtung jenes Niveau aufgesucht wird, in dem die die Diffusionskammer und die Vergleichskammer überdeckenden Teile des Spaltes die gleiche Farbtiefe aufweisen. In diesem Moment wird die Zeit an der Uhr und die Höhe an der Trommelteilung des Okularschraubenmikrometers abgelesen. Der gleiche Vorgang wird der Reihe nach auch an den anderen Vergleichskammern, und zwar mehrmals zu verschiedenen Zeiten ausgeführt. Alle weiteren Details entnehme man den zitierten Arbeiten.

Hervorzuheben wäre noch, daß die Diffusionsmessung an gefärbten Flüssigkeiten mit dem Mikrodiffusionsapparat gegenüber den früher verwendeten Methoden mannigfache Vorteile bietet. Gegenüber der ursprünglichen Apparatur von Fürth und Ullmann besteht der Vorteil in der Möglichkeit der Verwendung von acht Vergleichslösungen, statt einer einzigen, wodurch man in einer Versuchsreihe acht statt einer Konzentration durchmessen kann. Gegenüber dem Nistlerschen „Diffusionsmikroskop“ besteht der Vorteil darin, daß die Apparatur wesentlich einfacher ist (Verwendung von einem statt zweier verbundener Mikroskope), daß durch den Kollimator eine vollkommen gleichmäßige Beleuchtung des Gesichtsfeldes bei Verwendung einer beliebigen Lichtquelle gewährleistet ist und daß schließlich, wie oben schon erwähnt wurde, in jeder Stellung des Vergleichskammerstreifens gleichzeitig zwei Vergleichskammern zur Messung bereitstehen.

Prag, im Juni 1934.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VII¹⁾. Über eine Abänderung der Zuberschen Mikrodiffusionsmethode zur Diffusionsmessung bei sehr kleinen Konzentrationen.

Von Kurt Sitte in Prag.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

Um mit der Zuberschen Mikromethode Diffusionskoeffizienten auch bei sehr geringen Konzentrationen und in kleinen Konzentrationsintervallen messen zu können, wurde der Versuch gemacht, durch Aufzeichnen der Schattengrenze während des Diffusionsvorganges bei feststehendem Prisma direkt c als Funktion von x und t zu ermitteln. Es zeigt sich, daß der hierbei infolge der Strahlenkrümmung im inhomogenen Medium auftretende Fehler zu vernachlässigen ist, so daß man auf diesem Wege zu eindeutigen Resultaten gelangt, die mit den nach der alten Methode erhaltenen in bester Übereinstimmung stehen.

In der zweiten Mitteilung dieser Reihe wurde von Zuber eine Mikromethode zur Diffusionsmessung an ungefärbten Substanzen angegeben, die besonders gut geeignet ist, um den Diffusionsvorgang in einem sehr großen Konzentrationsintervall während einer kurzen Zeit zu studieren. Derartige Messungen wurden in III und IV bereits veröffentlicht und diskutiert. Eine Verbesserung und Vereinfachung der Apparatur ist in der vorstehenden Mitteilung VI beschrieben. Zum besseren Verständnis des Folgenden soll das Prinzip der Methode hier noch einmal kurz dargestellt werden.

Das parallelgerichtete Licht einer monochromatischen Lichtquelle fällt, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, von L auf die eine Fläche des Prismas P , dessen andere Seitenfläche die Diffusionskammer K trägt. Die Schieberführung ist hier bereits der neuen, in VI, 2 beschriebenen Konstruktion entsprechend, eingezeichnet. Aus dem Strahlengang erkennt man, daß das Licht bei einer bestimmten Stellung des Prismas nur dann in die Kammer eintreten kann, wenn der Brechungsindex der Füllsubstanz

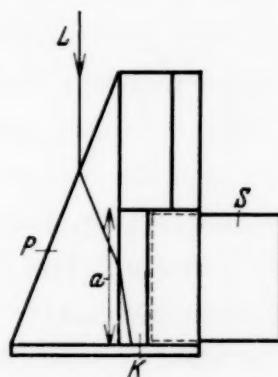


Fig. 1.

¹⁾ Die früheren Mitteilungen: R. Fürth, ZS. f. Phys. **79**, 275, 1932; R. Zuber, ebenda S. 280, 291; R. Zuber u. K. Sitte, ebenda S. 306; K. Sitte, ebenda S. 320; R. Fürth u. R. Zuber, ebenda **91**, 609, 1934, sind im folgenden der Kürze halber mit I bis VI zitiert.

einen wohldefinierten Wert überschreitet, der eben von dem Winkel zwischen Prismenflächen und Lichtrichtung abhängt. Man wird also zunächst die ganze Kammer mit Eichlösungen füllen und jedesmal die Prismenstellung suchen, bei der gerade Totalreflexion an a eintritt. Während des Diffusionsvorganges beobachtet man dann bei jeder dieser durch Eichung ermittelten Stellungen zu verschiedenen Zeiten die Entfernung x vom Schieberniveau, in der die Trennungslinie zwischen Licht und Schatten gerade die Prismenkante schneidet, und gewinnt daraus für die Eichkonzentrationen die Höhe x als Funktion der Zeit t .

Die Meßgenauigkeit ist dadurch beschränkt, daß bei den kleinsten Konzentrationen die Drehung des Prismas zu gering wird, um noch exakt feststellbar zu sein. Dies läßt sich natürlich auch durch eine Vergrößerung der Kammertiefe a nicht verbessern. Da aber gerade die Untersuchung an sehr kleinen Konzentrationen oft am wichtigsten ist, wurde ein anderer Weg gesucht, um die Methode auch hierzu anwenden zu können. Es liegt nahe, auf die Drehung des Prismas zu verzichten und statt dessen die Gestalt der Schattengrenze bei festgehaltener Prismenstellung zur Auswertung heranzuziehen.

Man kann zur Eichung in diesem Falle die Lage der Schattengrenzen bei homogener Kammerfüllung ermitteln und erhält für die verschiedenen Konzentrationen eine Schar von Parallelen zur Prismenkante in verschiedenen Abständen b von dieser, die man am besten mit Hilfe eines Zeichenapparates auf ein Millimeterpapier aufzeichnet. Auf das gleiche Papier markiert man nun während des Diffusionsvorgangs die Schnittstellen der jetzt gekrümmten Schattengrenze mit den Eichgeraden oder zeichnet die Schattengrenze direkt auf.

Es ist klar, daß man in diesem Falle durch Vergrößerung der Kammertiefe und stärkere Mikroskopoptik zu geringeren Konzentrationen vordringen kann, aber die Auswertung der Resultate ist natürlich nur dann einwandfrei, wenn die Strahlenkrümmung, die dadurch bewirkt wird, daß das Licht durch das inhomogene die Kammer füllende Medium hindurchgeht, zu vernachlässigen ist. Nur dann ergibt unsere Zeichnung wirklich direkt c als Funktion von x für verschiedene Zeiten, und dieser Umstand war demnach zuerst zu prüfen. Dabei ist zu bedenken, daß mit der neuen Methode von vornherein nur kleine Konzentrationsintervalle untersucht werden sollen, also auch die $\partial c / \partial x$ -Werte, abgesehen von dem Versuchsbeginn, nie sehr groß sein können.

Ferner ist zu erwähnen, daß die Beobachtungszeit zwangsläufig weiter verkürzt wird; einmal durch die Verwendung einer stärkeren Vergrößerung

und außerdem durch den Umstand, daß die Schattengrenze einen möglichst großen Winkel mit den Eichgeraden einschließen muß, wenn die Messung genau sein soll, und das ist nur für nicht zu große Zeiten der Fall. Man wird darin aber keinen Nachteil sehen, denn es ist ohne weiteres möglich, etwa jede halbe Minute das Diffusionsbild zu zeichnen oder zu markieren, so daß man in wenigen Minuten hinreichend viele Werte gewinnt. Bei den provisorischen Messungen, über die im folgenden berichtet werden soll, war die Beobachtungszeit nur noch 5 Minuten.

Da es uns also zunächst nur darauf ankam, die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen und nicht die Meßgenauigkeit zu erhöhen, wurde die gleiche Kammer wie bei Zuber verwendet und nur die Vergrößerung des Mikroskops von etwa 25fach auf das Doppelte erhöht. Es wurde der Diffusionsvorgang einer 5%igen Traubenzuckerlösung gegen Wasser untersucht, eines Stoffes, der von Zuber und anderen Autoren¹⁾ schon öfters gemessen worden ist, und bei dem daher genügend Vergleichsmaterial vorliegt. Als Eichkonzentrationen dienten 1-, 2-, 3- und 4%ige Lösungen. Ferner genügte uns natürlich die Berechnung von D nach dem Fickschen Gesetz an Stelle der in III und IV angeführten genaueren nach dem Boltzmannschen; um aber unsere Messungen nicht mit solchen vergleichen zu müssen, bei denen die Ausgangskonzentration eine andere war, wurde zur Kontrolle der gleiche Diffusionsvorgang auch noch mit der alten Methode untersucht.

Es zeigte sich, daß von einer wesentlichen Krümmung des Strahlenganges offenbar nicht die Rede sein kann. Wie in III ausgeführt ist, gilt ja

$$D = x^2/t \cdot f(v),$$

wo $v = c_1 - c_2/c - c_2$ (c_1, c_2 -Ausgangskonzentrationen) die „Verdünnung“ bedeutet und $f(v)$ eine bestimmte Funktion von v allein ist. Für jede Konzentration muß dann x^2/t konstant sein; trägt man also zusammengehörige Werte von x^2 und t in einem Diagramm auf, so müssen sich Gerade ergeben, deren Neigung nur von der Konzentration abhängt und zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten benutzt werden kann. Diese Linearität der x^2-t -Kurven war auch nach der neuen Methode sehr streng erfüllt, so daß die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach der obenstehenden Formel ohne weiteres ausgeführt werden konnte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Zeile enthält die aus der Mittelwertskurve von Zuber entnommenen Werte D_1

¹⁾ Z. B. H. Süllmann, *Protoplasma* **13**, 546, 1931.

[die von Süllmann angegebene Kurve für $D(c)$ ist nur unbedeutend von der Zubers verschieden], die zweite die mit der alten Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten D_2 für $c_1 = 5$, $c_2 = 0$ Gew.-% Traubenzucker, die dritte endlich die entsprechenden Werte D_3 nach dem neuen Meßvorgang. Da nur zwei Meßreihen ausgeführt wurden, ist der mögliche Fehler für D_3 noch etwa $\pm 0,25 \cdot 10^{-6}$, doch könnte er durch eine größere Zahl von Beobachtungsreihen auch mit der provisorischen Anordnung noch wesentlich herabgesetzt werden.

Tabelle 1.

| c | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------------------|------|------|------|------|
| $D_1 \cdot 10^6$ | 5,80 | 5,65 | 5,45 | 5,31 |
| $D_2 \cdot 10^6$ | 5,67 | 5,52 | 5,20 | 5,16 |
| $D_3 \cdot 10^6$ | 5,75 | 5,36 | 5,36 | 5,42 |

Man sieht, daß die Diffusionskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen recht gut übereinstimmen, so daß die Anwendung des abgeänderten Meßverfahrens zumindest für kleine Konzentrationsintervalle vollkommen gerechtfertigt ist.

Durch die Aufzeichnung der Schattengrenze kann man überdies besonders einfach c als Funktion von x für verschiedene Zeiten ermitteln; man braucht ja nur auf Grund der oben beschriebenen Eichmessungen eine Eichkurve anzulegen, die für jeden Abstand b von der Prismenkante

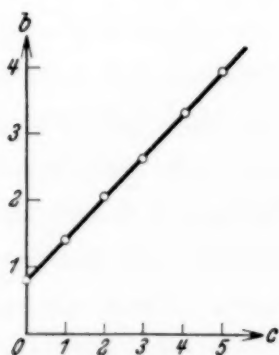


Fig. 2.

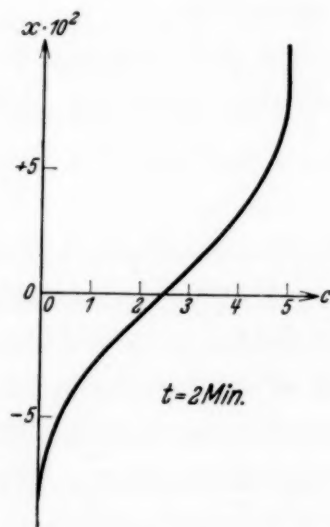


Fig. 3.

das zugehörige c liefert, und kann mit ihrer Hilfe in der Zeichnung beliebig viele Konzentrationen aufsuchen. Als Beispiel sei in Fig. 2 und 3 die Eichkurve und der der Zeichnung entnommene Konzentrationsverlauf für $t = 2$ Minuten aus der ersten Meßreihe wiedergegeben.

Auf diese Aufgabe, $c(x)$ für verschiedene Zeiten zu bestimmen, führten uns Untersuchungen, über die in der folgenden Mitteilung berichtet werden soll; es handelt sich um die gegenseitige Diffusion von Elektrolytlösungen, insbesondere um die Verhältnisse in den sogenannten „Grenzschichten“. Da sich erwies, daß für derartige Messungen die alte Methode nicht mehr ausreichte, waren sie die eigentliche Ursache für den Ausbau der neuen Arbeitsweise.

Beobachtet man im Diffusionsbild noch die Stellen, wo die gekrümmte Schattengrenze gerade merklich von den „Asymptoten“, nämlich den Schattengrenzen für die beiden Ausgangskonzentrationen, getrennt ist, so kann man noch feststellen, welche extremen Verdünnungen man gerade noch messen kann. Es ergab sich, daß schon mit der unveränderten Kammer und nur 50facher Vergrößerung des Mikroskops die Genauigkeit der ursprünglichen Zuberschen Methode zumindest erreicht wird. Durch Verwendung einer Kammer von größerer Tiefe bei stärkerer Vergrößerung läßt sich die Meßgenauigkeit sogar wesentlich erhöhen.

Wir hoffen, bald auch über die Verwendung der Methode für Diffusionsmessungen an nichtwässrigen Lösungen berichten zu können.

Prag, im Juni 1934.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VIII. Zur Theorie der „Grenzschicht“ verdünnter Elektrolytlösungen.

Von **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

1. Es wird eine Kritik der Planckschen Theorie der Grenzschichten verdünnter Elektrolytlösungen gegeben und gezeigt, daß eine konsequente erste Näherung mit seinen Ansätzen zu einfacheren Formeln führt. Beide Rechnungen beziehen sich aber auf einen kaum realisierbaren Grenzfall. 2. Im nichtstationären Fall werden Abschätzungen über den Konzentrationsverlauf angegeben.

1. Stationärer Fall.

Theorien von M. Planck und P. Henderson.

In einer Reihe neuerer Veröffentlichungen¹⁾ hat Planck den Unterschied zwischen seiner Theorie der Grenzschichten verdünnter Elektrolytlösungen²⁾ und der von Henderson³⁾ noch einmal klar herausgearbeitet und einige Fälle angegeben, in denen eine Messung der Potentialdifferenzen gestatten würde, eine Entscheidung zwischen diesen Theorien zu treffen. Seine Anregung, ob nicht die im hiesigen Institut entwickelten Mikromethoden der Diffusionsmessung zur Prüfung der Theorien herangezogen werden könnte, führte uns auf die Beschäftigung mit diesem Thema. Über die experimentellen Untersuchungen soll in der nächsten Mitteilung dieser Reihe berichtet werden; hier wollen wir Fragen aus der Theorie der Grenzschichten behandeln, die von einer Kritik der Planckschen Formeln zu einem Versuch führen, eine Näherungslösung für den allgemeinen, nichtstationären Fall der gegenseitigen Diffusion von Elektrolyten zu finden. Es sei daher gestattet, die Theorie von Planck — und ganz kurz auch die von Henderson — hier noch einmal darzustellen.

Planck geht von den allgemeinen Bewegungsgleichungen der Ionen in Elektrolytlösungen aus, die im eindimensionalen Falle lauten:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(u_i R T \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_i z_i e c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

¹⁾ M. Planck, Berl. Ber. 1927, S. 285; 1929, S. 9; 1930, S. 3; 1931, S. 3; 1933, S. 3 (im folgenden als P 1 bis 5 zitiert). — ²⁾ M. Planck, Wied. Ann. 39, 161, 1890; 40, 561, 1890 (im folgenden als I und II zitiert). — ³⁾ P. Henderson, ZS. f. phys. Chem. 59, 118, 1907.

für die Anionen und

$$\frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(v_k R T \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - v_k z_k e \bar{c}_k \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (k = 1, 2, \dots, m) \quad (1')$$

für die Kationen, wobei c_i, \bar{c}_k die Konzentrationen der Anionen bzw. Kationen bedeuten, u_i, v_k die entsprechenden Beweglichkeiten, z_i, z_k die Wertigkeiten, e die Ladung eines g-Ions, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Das Potential φ genügt der Poissonschen Gleichung

$$\Delta \varphi = - \frac{4\pi}{\epsilon} e \sum_{i,k} (-z_i c_i + z_k \bar{c}_k). \quad (2)$$

Bei beliebig vorgegebener Anfangsverteilung ist die Konzentration als Funktion von Ort und Zeit im allgemeinen vollständig bestimmt durch (1), (1') und (2), doch die Auflösung dieses Gleichungssystems ist eine überaus komplizierte Aufgabe und wurde weder von Planck noch von Henderson direkt versucht. Planck zeigte aber, daß sich eine der wichtigsten Teilfragen, nämlich die nach der Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen einer Lösung, in der alle Ionen die gleiche Wertigkeit besitzen, durch die Einführung einer einfachen und nicht unplausiblen Nebenbedingung sofort erledigen läßt. Denn verlangt man, daß sich in jedem Augenblick und überall die entgegengesetzten Ionenladungen gerade aufheben, daß also die Gleichung

$$\sum_i c_i = \sum_k \bar{c}_k = c \quad (3)$$

(„Gesamtkonzentration“ der Anionen gleich der der Kationen = c) gilt, und führt man noch zur Abkürzung die Hilfsgrößen

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum_i u_i c_i \\ V &= \sum_k v_k \bar{c}_k \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ein, so erkennt man durch Addition der entsprechenden Gleichungen (1) und (1') sofort, daß das Potentialgefälle $\partial \varphi / \partial x$ der Gleichung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{RT}{z \cdot e} \frac{\frac{\partial}{\partial x} (U - V)}{U + V} \quad (5)$$

genügen muß. Eine ähnliche Betrachtung kann man natürlich auch im Falle verschiedener Wertigkeiten durchführen, wie dies z. B. Johnson¹⁾ und Plettig²⁾ getan haben; wir beschränken uns hier der Einfachheit halber auf die Plancksche Annahme.

¹⁾ K. R. Johnson, Ann. d. Phys. **14**, 995, 1904. — ²⁾ V. Plettig, ebenda (5) **5**, 735, 1930.

Für die gesuchte Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen 1 und 2 der Lösung erhält man demnach

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \int_1^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx = - \frac{RT}{z \cdot e} \int_1^2 \frac{\frac{\partial}{\partial x} (U - V)}{U + V} dx. \quad (5')$$

Alle diese Darstellungen versagen aber gerade in dem zu untersuchenden Falle der Berührung zweier Elektrolyte, da die Konzentrationen an der Berührungsstelle unstetig sind, so daß $\partial c / \partial x$ und damit $\partial \varphi / \partial x$ dort unendlich werden. Sowohl Planck als auch Henderson umgehen diese Schwierigkeit dadurch, daß sie die Berührungsfläche durch eine sehr dünne Schicht von der endlichen Dicke δ ersetzen, innerhalb derer sich die Konzentrationen stetig ändern, während sie außen konstant sein und die vorgeschriebenen Werte c_0 und c'_0 annehmen sollen. Die Verschiedenheit der Theorien von Planck und Henderson liegt nun gerade in der Berechnung des Konzentrationsverlaufes innerhalb dieser dünnen Schicht, der ja natürlich für das Resultat von entscheidender Bedeutung ist.

Der Plancksche Ansatz ist der allgemeinere: er sucht die stationäre Lösung des durch die Gleichungen (1), (1') und (2) definierten Diffusionsproblems, die der Nebenbedingung (3) genügt und den Randbedingungen $c = c_0$ für $x \leq 0$ und $c = c'_0$ für $x \geq \delta$ entspricht (vgl. II, S. 565). Die Gleichungen (1) und (1') gehen also über in

$$\left. \begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial x} \left(u_i R T \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_i z e \cdot c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial x} \left(v_k R T \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - v_k z e \bar{c}_k \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \end{aligned} \right\} \quad (1'')$$

aus denen durch einmalige Integration folgt:

$$\left. \begin{aligned} A_i &= R T \frac{\partial c_i}{\partial x} + z e c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \\ B_k &= R T \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - z e \bar{c}_k \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (k = 1, 2, \dots, m) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die Addition der ersten n und der zweiten m Gleichungen (6) liefert zwei Bedingungen für die Gesamtkonzentration c und das Potentialgefälle $\partial \varphi / \partial x$

$$\left. \begin{aligned} A &= R T \frac{\partial c}{\partial x} + z e \cdot c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ B &= R T \frac{\partial c}{\partial x} - z e \cdot c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

in denen A und B zur Abkürzung für $\sum_i A_i$ und $\sum_k B_k$ gesetzt ist.

Aus (7) ergibt sich erstens für c die Gleichung

$$2 R T \frac{\partial c}{\partial x} = A + B$$

oder durch Integration

$$c = (A + B) x + \text{const.}$$

Die Konstanten erhält man aus den Randbedingungen, so daß c endlich in der Form

$$c = \frac{c'_0 - c_0}{\delta} \cdot x + c_0 \quad (8)$$

dargestellt werden kann.

Ferner leitet man aus (7) durch Subtraktion für $\partial \varphi / \partial x$ die Bestimmungsgleichung

$$2 z \cdot e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{A - B}{c}$$

ab, also unter Benutzung von (8)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{(A - B) \delta}{2 z e [(c'_0 - c_0) x + c_0 \delta]}, \quad (9)$$

und daraus für die gesuchte Potentialdifferenz zwischen den Stellen $x = 0$ und $x = \delta$:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{(A - B) \delta}{2 z e (c'_0 - c_0)} \log \frac{c'_0}{c_0}. \quad (10)$$

Um die Konstante $A - B$ zu bestimmen, schreibt Planck Gleichung (10) in der Form

$$(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{R \log \xi}{z \cdot e} \quad (10')$$

[vgl. II, (11) und B 2, (4)] mit der Abkürzung

$$\xi = \left(\frac{c'_0}{c_0} \right)^{\frac{(A - B) \delta}{2 (c'_0 - c_0) \cdot R}}. \quad (11)$$

Dann kann er zeigen, daß ξ der transzendenten Gleichung [vgl. II (13)]

$$\frac{\xi U'_0 - U_0}{V_0 - \xi V'_0} = \frac{\log \frac{c'_0}{c_0} - \log \xi}{\log \frac{c'_0}{c_0} + \log \xi} \cdot \frac{\xi c'_0 - c_0}{c'_0 - \xi c_0} \quad (12)$$

genügen muß. (U_0, U'_0, V_0, V'_0 bedeuten die Werte von U und V für $x = 0$ und $x = \delta$). Damit ist die Aufgabe, die Potentialdifferenzen an der Grenz-

schicht zu bestimmen, gelöst und mit Hilfe von (9) kann man auch den Verlauf der Einzelkonzentrationen c_i, \bar{c}_k in der Schicht berechnen.

Die Überlegungen, die Henderson zu seiner Annahme über den Konzentrationsverlauf in der Grenzschicht führen, sind thermodynamischer Natur. Wir wollen sie nicht im einzelnen wiedergeben, da wir nur seine Ergebnisse im folgenden brauchen. Jedenfalls führen sie zu dem Schluß, daß nicht nur die Gesamtkonzentration, wie bei Planck, sondern auch die Einzelkonzentrationen sich in der Schicht linear ändern. Dann ergibt sich für die Potentialdifferenz [vgl. B 1 (6)]

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_H = \frac{RT}{z \cdot e} \frac{U_0 - U'_0 - V_0 + V'_0}{U_0 - U'_0 + V_0 - V'_0} \log \frac{U_0 + V_0}{U'_0 + V'_0}. \quad (13)$$

Die beiden Formeln (10) und (13) stimmen natürlich im allgemeinen nicht überein. Da aber die von Henderson behauptete Linearität der Einzelkonzentrationen nicht die allgemeine stationäre Lösung von (1) und (1') ist, wird man erwarten, daß (10) und nicht (13) die tatsächlichen Verhältnisse richtig wiedergibt, denn an der Gültigkeit der Grundgleichungen (1) kann kaum gezweifelt werden. Wir werden später noch Gelegenheit haben, das vorhandene experimentelle Material für dieses Problem zu diskutieren, obwohl dies bereits des öfteren geschehen ist [B 3 bis 5, Shu-Tsu-Chang¹⁾]. Es wird sich aber herausstellen, daß keine der angegebenen Formeln einen Anspruch auf Richtigkeit erheben darf, denn auch die Plancksche Theorie weist innere Widersprüche auf. Dies gilt es zunächst zu beweisen.

Die grundlegende Nebenbedingung (3), auf der alle weiteren Rechnungen Plancks basieren, hat zur Folge, daß die Potentialgleichung (2) die Laplacesche Gestalt

$$\Delta \varphi = 0 \quad (2')$$

erhält. Dagegen folgt aber aus Gleichung (9) nur dann ein verschwindendes $\Delta \varphi$, wenn $(A - B) = 0$, also $\varphi = \text{const.}$ Die Einführung der Nebenbedingung (3) ist also zumindest für den stationären Fall nicht gerechtfertigt, wie sich aus diesen Überlegungen ohne weitere Untersuchungen zeigt, und wenn eine Potentialdifferenz existieren soll, so kann sie nicht der Planckschen Formel entsprechen.

Es wäre natürlich berechtigt, sie als eine erste Näherung anzusehen — und wahrscheinlich als eine gute Näherung, denn die Abweichungen von (3), die den auftretenden Ladungen entsprechen, können gewiß nicht groß sein. Wollen wir aber Gleichung (1), ausgehend von der Bedingung

¹⁾ Shu-Tsu-Chang, Ann. d. Phys. (5) **16**, 513, 1933.

verschwindender Ladung, durch sukzessive Approximation lösen, dann legt Gleichung (2') einen anderen Weg nahe, der wirklich auch ohne Auflösung einer so unangenehmen transzendenten Gleichung wie (12) zum Ziele führt.

Durch Integration von (2') erhalten wir

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = C$$

mit konstantem C . Setzen wir dies in (1*) ein, so ergibt sich ein Gleichungssystem mit konstanten Koeffizienten, dessen Lösungen man ohne weiteres angeben kann. Um zunächst C zu bestimmen, benutzen wir (4) und formen (1*) zu Differentialgleichungen für U und V um

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial x} + K U \right) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial V}{\partial x} - K V \right) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

wobei wir zur Abkürzung die neue Konstante

$$K = \frac{z \cdot e}{R T} \cdot C \quad (15)$$

einführen.

Durch Integration von (14) erhält man direkt unter Benutzung der Randbedingungen $U = U_0$, $V = V_0$ für $x = 0$ und $U = U'_0$, $V = V'_0$ für $x = \delta$

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{U_0 (e^{-Kx} - e^{-K\delta}) + U'_0 (1 - e^{-Kx})}{1 - e^{-K\delta}}, \\ V &= \frac{V_0 (e^{Kx} - e^{K\delta}) + V'_0 (1 - e^{Kx})}{1 - e^{K\delta}}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Setzen wir nun (16) in (14) ein, so muß das eine einfache Gleichung für K ergeben, in der die Variable x nicht mehr vorkommt. Tatsächlich ergibt sich nach einfacher Rechnung

$$K = \frac{1}{\delta} \log \frac{U_0 + V'_0}{U'_0 + V_0}$$

und daher für das Potentialgefälle nach (15)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{\delta} \frac{R T}{z e} \log \frac{U_0 + V'_0}{U'_0 + V_0}, \quad (17)$$

oder für die gesamte Potentialdifferenz zwischen 1 und 2 wegen $\partial \varphi / \partial x = \text{const}$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R T}{z e} \log \frac{U_0 + V'_0}{U'_0 + V_0}. \quad (18)$$

Gleichung (18) ist im allgemeinen keine Lösung der Planckschen transzendenten Gleichung (12), nur im Spezialfall $c_0 = c'_0$ gehen beide in die gleiche Formel über, die wir für binäre Elektrolyte mit den Beweglichkeiten u_1, v_1 bzw. u_2, v_2 noch einmal anschreiben:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R T}{z e} \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}. \quad (19)$$

In diesem Falle kann man auch das System (1*) direkt integrieren. Wie geben die Lösungen wieder für den Fall an, daß für $x \leq 0$ die Konzentration des ersten Elektrolyten (mit den Beweglichkeiten u_1, v_1) konstant gleich c_0 , die des zweiten (u_2, v_2) dagegen Null ist und für $x \geq \delta$ umgekehrt die des zweiten gleich c'_0 ist und die des ersten verschwindet. Innerhalb der Schicht ist dann der Konzentrationsverlauf durch

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \frac{c_0 (e^{-Kx} - e^{-K\delta})}{1 - e^{-K\delta}}, & \bar{c}_1 &= \frac{c_0 (e^{Kx} - e^{K\delta})}{1 - e^{K\delta}}, \\ c_2 &= \frac{c'_0 (1 - e^{-Kx})}{1 - e^{-K\delta}}, & \bar{c}_2 &= \frac{c'_0 (1 - e^{Kx})}{1 - e^{K\delta}}, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

dargestellt, oder, wenn wir noch für K aus (17) einsetzen:

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \frac{c_0 (u_2 c'_0 + v_1 c_0)}{u_2 c'_0 + v_1 c_0 - u_1 c_0 - v_2 c'_0} \left\{ 1 - \left(\frac{u_1 c_0 + v_2 c'_0}{u_2 c'_0 + v_1 c_0} \right)^{1 - \frac{x}{\delta}} \right\}, \\ \bar{c}_1 &= \frac{c_0 (u_1 c_0 + v_2 c'_0)}{u_1 c_0 + v_2 c'_0 - u_2 c'_0 - v_1 c_0} \left\{ 1 - \left(\frac{u_2 c'_0 + v_1 c_0}{u_1 c_0 + v_2 c'_0} \right)^{1 - \frac{x}{\delta}} \right\}, \\ c_2 &= \frac{c'_0 (u_1 c_0 + v_2 c'_0)}{u_1 c_0 + v_2 c'_0 - u_2 c'_0 - v_1 c_0} \left\{ 1 - \left(\frac{u_2 c'_0 + v_1 c_0}{u_1 c_0 + v_2 c'_0} \right)^{\frac{x}{\delta}} \right\}, \\ \bar{c}_2 &= \frac{c'_0 (u_2 c'_0 + v_1 c_0)}{u_2 c'_0 + v_1 c_0 - u_1 c_0 - v_2 c'_0} \left\{ 1 - \left(\frac{u_1 c_0 + v_2 c'_0}{u_2 c'_0 + v_1 c_0} \right)^{\frac{x}{\delta}} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Höhere Näherungen zu berechnen, wäre eine sehr mühevoll Aufgabe, die auszuführen sich aus zwei Gründen nicht lohnt. Einmal können ja, wie schon oben erwähnt, die Fehler, die wir durch die unkonsequente Annahme (2') machen, nicht sehr groß sein, denn die auftretenden Ladungen bleiben gewiß immer klein und nach allgemeinen Sätzen sind dann auch die Lösungen der exakten Gleichung (1) von denjenigen unserer näherungsweise richtigen Gleichungen (1*) nicht sehr verschieden. Zweitens aber dürfte es überhaupt unmöglich sein, die von Planck angegebenen Randbedingungen genau zu realisieren. Zweifellos entsprechen die Verhältnisse, die beim gewöhnlichen Übereinanderschichten zweier Lösungen eintreten, nicht den Planckschen Bedingungen; hier wird einfach eine ungestörte gegenseitige Diffusion der beiden Flüssigkeiten ineinander stattfinden

und es ist nicht einzusehen, warum sich eine stationäre Schicht von einer bestimmten Dicke ausbilden sollte. Im Gegenteil: die Gleichungen (1) haben zur Folge, daß schon beliebig kurze Zeit nach dem Übereinanderschichten bereits an allen Stellen jedes c_i und \bar{c}_k von Null verschieden sein muß.

Es hätte allenfalls einen Sinn, von einer „Grenzschicht“ zu sprechen, außerhalb der die Konzentrationen noch unverändert sind, wenn man den Kontinuumsstandpunkt verläßt und im Sinne von Frank¹⁾ eine endliche „Fortpflanzungsgeschwindigkeit“ der Diffusion definiert. Darunter versteht Frank den mittleren Weg des ersten, am weitesten von der ursprünglichen Trennungsfäche entfernten Ions, und man könnte tatsächlich als Dicke δ der Grenzschicht die Summe der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des ersten Elektrolyten in den zweiten und umgekehrt ansehen; denn außerhalb dieses Gebietes ist wirklich die Konzentration der eindringenden Elektrolyten Null, wie es von der Planckschen Grenzschicht verlangt wird. Trotzdem geht es natürlich nicht an, etwa diese Größe auszurechnen und als zeitlich variables δ an Stelle des konstanten bei Planck in die entsprechenden Formeln einzusetzen, da man gewiß nicht annehmen kann, daß der Konzentrationsverlauf innerhalb dieser „Schicht“ einer stationären Verteilung entsprechen soll.

Im folgenden wird es daher unsere Aufgabe sein, den nichtstationären Fall zu untersuchen. Es ist zunächst naheliegend, die Frage zu stellen, ob nicht vielleicht wenigstens dann die Nebenbedingung (3), die im stationären Falle versagte, aufrechterhalten werden kann, ob also der zeitliche Ablauf des Diffusionsvorganges so erfolgen kann, daß die Ladungen immer und an allen Stellen verschwinden und das Potentialgefälle nur eine Funktion der Zeit ist.

Daß das Potentialgefälle nicht auch zeitlich konstant sein kann, ist aus physikalischen Gründen unmittelbar und ohne Rechnung klar, läßt sich aber auch sofort beweisen. Denn wenn $\partial \varphi / \partial x = C$ ist und daher das System (1) die Gestalt

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(u_i R T \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_i z e \cdot C \cdot c_i \right), \\ \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(v_k R T \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial x} - v_k z e \cdot C \cdot \bar{c}_k \right) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

hat, so kann man alle diese Gleichungen stets durch eine einfache Transformation auf die Gestalt der Fickschen Gleichung mit konstantem

¹⁾ Ph. Frank, Phys. ZS. **19**, 516, 1918.

Diffusionskoeffizienten bringen und das „Quellenintegral“ der transformierten Gleichung bestimmen. Man gelangt dann zu Lösungen der Form

$$\begin{aligned} c_i &= \frac{c_0^i}{2} \left\{ 1 - \psi \left(\frac{x + u_i z e C \cdot t}{2 \sqrt{u_i R T}} \right) \right\}, \\ \bar{c}_k &= \frac{c_0^k}{2} \left\{ 1 - \psi \left(\frac{x - v_k z e C \cdot t}{2 \sqrt{v_k R T}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

und hätte nachträglich C so zu bestimmen, daß die Nebenbedingung (3) erfüllt ist. Das ist aber mit keinem konstanten C zu erreichen.

Es erweist sich; daß auch im nichtstationären Falle die Nebenbedingung (3) nicht angesetzt werden darf, da sie im allgemeinen dem System (1) und (2) widerspricht. Eine genauere Analyse zeigt nämlich, daß das System (1) zusammen mit (2) bereits ein vollständiges ist; die Rechnungen, die diesen Beweis liefern, wollen wir hier nicht wiedergeben, da sie ja auf bekannten, allgemeinen Sätzen über Differentialgleichungssysteme beruhen und ihre Ausführung nur zeitraubend ist, aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten enthält.

Trotzdem also die Ladungen keineswegs dauernd verschwinden, würde man praktisch mit dem Ansatz, daß das Potentialgefälle nur eine Funktion der Zeit ist, rechnen können, wenn die Rechnung dadurch wesentlich vereinfacht würde. Dies ist aber nicht der Fall.

2. Nichtstationärer Fall.

Unsere Aufgabe ist es jetzt, das System (1) ohne jede Nebenbedingung zumindest approximativ zu lösen. Wir hätten also eine „Störungsrechnung“ durchzuführen, indem wir zunächst von den Lösungen für die freie Diffusion der beiden Elektrolyten in das Lösungsmittel ausgehen, sie in die Gleichung (5) für das Potentialgefälle $\partial \varphi / \partial x$ einsetzen und mit diesem Wert in die ursprünglichen Gleichungen (1) zurückgehen müßten. Dieser Weg ist zwar prinzipiell der übliche und konsequent, wäre aber in unserem Falle überaus kompliziert, denn das neue System von Bestimmungsgleichungen für die c wäre nicht mehr linear und die Behandlung von derartigen nichtlinearen parabolischen Differentialgleichungen zweiter Ordnung ist ein Problem, das bisher in so allgemeinen Fällen noch nicht in Angriff genommen werden konnte.

Wir müssen daher einen anderen Weg suchen, um zu Näherungslösungen zu kommen, ohne auf andere als lineare Gleichungen zu stoßen.

Diese Aufgabe ist durch Reihenentwicklungen lösbar und wurde von Gevrey¹⁾ in ziemlich vollständiger Weise erledigt. Da seine Arbeit aber ziemlich wenig bekannt zu sein scheint, sei mir gestattet, die für das Folgende wichtigsten Ergebnisse hier zusammenzustellen.

Eine Funktion $z(x, y)$ genüge der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + a \frac{\partial z}{\partial x} + b \frac{\partial z}{\partial y} + cz + f = 0 \quad (24)$$

und nehme auf einem Stück einer Charakteristik sowie längs zweier durch die Endpunkte dieses Stückes gelegter Kurven vorgegebene Werte an. (Die Charakteristiken sind die Geraden $y = \text{const.}$) Dann kann man stets Lösungen von (24) im Innern eines Bereiches B_y finden, der durch die angegebene Charakteristik, die beiden Kurven und eine weitere beliebige Charakteristik begrenzt ist, wenn diese nur die „Ränder“ schneidet. Diese Lösung muß der folgenden Integrodifferentialgleichung genügen:

$$z(x, y) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left[a(\xi, \eta) \frac{\partial z(\xi, \eta)}{\partial \xi} + c(\xi, \eta) \cdot z(\xi, \eta) \right] G(\xi, \eta; x, y) d\xi d\eta + \zeta(x, y), \quad (25)$$

wobei die „Greensche Funktion“ $G(\xi, \eta; x, y)$ mit der „Fundamentallösung“ $U(\xi, \eta; x, y)$

$$U(\xi, \eta; x, y) = \frac{1}{\sqrt{y - \eta}} e^{-\frac{(x - \xi)^2}{4(y - \eta)}} \quad (26)$$

durch eine andere Integrodifferentialgleichung verknüpft ist, aber speziell der Bedingung

$$G(\xi, \eta; x, y) = g U(\xi, \eta; x, y); \quad 0 \leq g \leq 1 \quad (27)$$

gehorschen muß, und $\zeta(x, y)$ diejenige Lösung der homogenen Gleichung $Dz \equiv \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \frac{\partial z}{\partial y} = 0$ ist, welche die für z vorgeschriebenen Randbedingungen erfüllt.

Gleichung (25) läßt sich umformen in die einer Reihenentwicklung zugänglichere Form

$$z = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left(\frac{\partial a U}{\partial \xi} - c U \right) z d\xi d\eta - \bar{z}, \quad (28)$$

die durch den Ansatz

$$z = z_0 + z_1 + z_2 + \cdots + z_n + \cdots \quad (29)$$

¹⁾ F. Gevrey, Journ. d. Math. (6) 9, 305, 1913.

und

$$D z_n = a \frac{\partial z_{n-1}}{\partial x} + c z_{n-1} \quad (30)$$

gelöst wird. Für die z_n gilt dann die Rekursionsformel

$$z_n = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left(\frac{\partial a U}{\partial \xi} - c U \right) z_{n-1} d\xi d\eta - \bar{z}_n. \quad (30')$$

Dabei bedeuten z_0 und die \bar{z}_n Lösungen von $Dz = 0$, die den für z vorgeschriebenen Randbedingungen genügen bzw. am Rande die Werte des Integrals in der Rekursionsformel annehmen.

Die Auswertung ist in unserem Falle noch dadurch kompliziert, daß die Koeffizienten a und c , die im wesentlichen mit $\partial \varphi / \partial x$ und $\partial^2 \varphi / \partial x^2$ übereinstimmen, noch nicht als Funktionen von x und t bekannt sind, sondern durch die Gleichung (2) eingeführt werden. Es ist natürlich nicht zweckmäßig, etwa durch eine nochmalige Differentiation φ zu eliminieren und von den Gleichungen dritten Grades auszugehen, die nur noch c , x und y enthalten, sondern man wird wieder mit sukzessiver Approximation auszukommen trachten. Man hätte im Prinzip zwei Näherungsverfahren durchzuführen: zunächst mit den Lösungen der homogenen Gleichung die Koeffizienten a und c zu bilden, dann die Formeln (28) und (29) zu verwenden, um eine erste Näherung zu gewinnen, aus dieser weiter neue Näherungen für a und c abzuleiten und das Verfahren zu wiederholen.

Wenn man sich aber damit begnügen will, eine Schranke für die Zusatzglieder anzugeben, so kann das bereits in zwei Schritten erreicht werden. Denn aus (25) läßt sich außer der durch (29) und (30) definierten Reihe noch eine andere ableiten, die rascher als die erste konvergiert, aber nicht so leicht auszuwerten ist, nämlich

$$z_n = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left(\frac{\partial a G}{\partial \xi} - c G \right) z_{n-1} d\xi d\eta - \bar{z}_n.$$

Da die Glieder dieser Reihe mit unseren Koeffizienten alternierendes Vorzeichen haben, lehrt die Darstellung (27) der Greenschen Funktion, daß die erste Näherung unserer ursprünglichen Reihe tatsächlich die größte mögliche Abweichung von z_0 darstellt. Dies kann natürlich auch durch direkte Konvergenzüberlegungen bewiesen werden, die aber hier wegen ihrer Umständlichkeit nicht wiedergegeben werden sollen.

Die Anwendung der Resultate von Gevrey könnte man sich nun so vorstellen, daß man, wie dort, in nullter Näherung von den Gleichungen

ausgeht, die man durch Streichung der Glieder mit $\partial c/\partial x$ und c erhält; das wäre die Ficksche Gleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = u_i R T \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \text{ bzw. } \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} = v_k R T \frac{\partial^2 \bar{c}_k}{\partial x^2}. \quad (31)$$

Man muß aber bedenken, daß das Näherungsverfahren aus physikalischen Gründen nur so lange sinnvoll bleibt, als die Zusatzglieder wirklich nur kleine Störungen an der (31) entsprechenden Verteilung bewirken; sonst ist die Konvergenz zu schlecht. Diese Bedingung ist höchstens ausnahmsweise während Zeiten erfüllt, wie sie für die Experimente in Frage kommen, in allgemeinen Fällen würden schon nach Bruchteilen von Sekunden so gewaltige Ladungen auftreten, daß ihre Wirkung um viele Größenordnungen stärker wäre als die „osmotische Kraft“, die zu (31) führt. Von einer kleinen Störung ist also nicht mehr die Rede.

Man könnte daher daran denken, so vorzugehen, wie es im Falle der Diffusion eines Elektrolyten in sein Lösungsmittel üblich ist: daß man aus der Bedingung verschwindender Ladung für $\partial \varphi/\partial x$ einen Ausdruck gewinnt, der, in die ursprünglichen Gleichungen eingesetzt, das System zu einem homogenen macht. Dort erhält man bekanntlich das Resultat, daß der Vorgang durch die Ficksche Gleichung mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten

$$D_{ik} = 2 R T \frac{u_i v_k}{u_i + v_k}$$

beschrieben werden kann. Ein analoges Ergebnis läßt sich aber in unserem Falle nicht ableiten; es gelingt nicht, zu einem auf einfache Weise nur durch die u_i, v_k definierten Diffusionskoeffizienten zu kommen.

Die Überlegung, daß die gegenseitige Beeinflussung der Elektrolyte nicht in einer kleinen Störung der Diffusion des Einzelions, sondern der einzelnen Elektrolyte besteht, könnte schließlich nahelegen, als nullte Näherung die Ficksche Gleichung mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten für die Paare von Ionensorten zu verwenden. Auch dieser Weg ist nicht gangbar, denn bildet man mit diesen Näherungslösungen aus der Poissonschen Gleichung die Ausdrücke für Ladungen, Feldstärke und Potential, so erhält man natürlich $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \equiv 0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial x} \equiv 0$, $\varphi = \text{const.}$

Da andererseits klar ist, daß der Vorgang sich von der gewöhnlichen Diffusion in das Lösungsmittel unterscheidet (es sind ja die Lösungen der Fickschen Gleichung mit dem Nernstschen Diffusionskoeffizienten nicht die allgemeinen Lösungen des Systems (1)), wurde ein Ausweg

gewählt, der beiden Umständen Rechnung trägt: kleine Ladungen und kleine Störung der unbeeinflussten Diffusion — dafür aber zunächst nur den funktionalen Charakter der Abweichungen von den „ungestörten“ Lösungen anzugeben, und erst im nachhinein auch ihre Größenordnung festzulegen gestattet.

Als nullte Näherung benutzen wir rein formal Lösungen der Fickschen Gleichung mit Koeffizienten D_s , von denen wir vorerst nur wissen, daß sie wenig von den Nernstschen Werten verschieden sind und daß dem Ion mit größerer Beweglichkeit auch der größere Diffusionskoeffizient entsprechen wird (man könnte vielleicht noch andere Aussagen machen, z. B. daß die Differenz dieser „Diffusionskoeffizienten“ $D_i - D_k$ für zwei Ionensorten der entsprechenden Differenz der Beweglichkeiten proportional ist, aber das ist unnötig). Wir werden bald sehen, daß tatsächlich *nur* dann die Ladungen klein bleiben, wenn $D_i - D_{ik}$ und $D_k - D_{ik}$ sehr klein sind; nur mit unseren willkürlichen D_s können wir also auf gute Konvergenz des Rechenverfahrens hoffen.

Im folgenden beschränken wir uns wieder auf den wichtigsten Fall, den zweier Elektrolyte mit der gleichen Wertigkeit z und den Anfangskonzentrationen c_0 und c'_0 . Wir wollen ferner zur besseren Übersicht unsere Bezeichnungen der von Gevrey anpassen und nennen die $c_1, c_2, \bar{c}_1, \bar{c}_2$ der Reihe nach z_s ($s = 1, 2, 3, 4$), $D_s \cdot t = y_s$, $\pm ze/RT \frac{\partial \varphi}{\partial x} = a_s$, $\pm ze/RT \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = c_s$. Dann sind die unseren Randbedingungen im Unendlichen angepaßten nullten Näherungen

$$z_0^s = \frac{c_0}{2} \left\{ 1 - \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right) \right\} (s = 1, 3) \text{ bzw. } z_0^s = \frac{c'_0}{2} \left\{ 1 + \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right) \right\} (s = 2, 4), \quad (32)$$

wobei ψ die Gaußsche Fehlerfunktion bedeutet.

Den z_0 entspricht eine nullte Näherung φ^0 für das Potential

$$\frac{\partial^2 \varphi^0}{\partial x^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_k (\pm z c) z_0^k$$

oder speziell in unserem Falle

$$\frac{\partial^2 \varphi^0}{\partial x^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} ze \left\{ \frac{c_0}{2} \left[\psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) - \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_3 t}} \right) \right] + \frac{c'_0}{2} \left[\psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_4 t}} \right) - \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right] \right\}.$$

Wir schreiben dafür zur Abkürzung

$$\frac{\partial^2 \varphi^0}{\partial x^2} = -\frac{2\pi}{\varepsilon} ze \sum_k c_0^k \varrho_k \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_k t}} \right), \quad (33)$$

wobei für die ϱ_k die Zahlen ± 1 in der entsprechenden Reihenfolge ($+1$, -1 , -1 , $+1$) einzusetzen sind und für die $c_0^k : c_0$ ($k = 1, 3$) bzw. c_0' ($k = 2, 4$). Weiter brauchen wir den Ausdruck

$$\frac{\partial \varphi^0}{\partial x} = -\frac{2\pi}{\varepsilon} z e \sum_k c_0^k \varrho_k \left(\int \psi \left(\frac{\alpha}{2\sqrt{D_k t}} \right) d\alpha \right)_x = -\frac{4\pi}{\varepsilon} z e \sum_k c_0^k \varrho_k \sqrt{D_k t} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_k t}}} \psi(\beta) d\beta \quad (34)$$

und kennen damit die Koeffizienten der ersten Näherungsgleichung.

Die Bestimmungsgleichung für z_1^s

$$z_1^s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} \left(\frac{\partial a_0^s U}{\partial \xi} - c_0^s U \right) z_0^s d\xi d\eta - \bar{z}_1^s$$

reduziert sich wegen $c_s = \frac{\partial a_s}{\partial \xi}$ in unserem Falle noch zu

$$z_1^s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{B_y} a_0^s \frac{\partial U}{\partial \xi} z_0^s d\xi d\eta - \bar{z}_1^s, \quad (35)$$

worin nur noch für a_0^s nach (34) der Ausdruck

$$a_0^s(\xi, \eta) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{R T} \sum_k c_0^k \varrho_k \sqrt{\eta_k} \int_0^{\frac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}} \psi(\beta) d\beta \quad (36)$$

eingesetzt werden muß. Der Bereich B_y erstreckt sich über ξ von $-\infty$ bis $+\infty$, über η von 0 bis y_s .

Mit (36) erhalten wir aus (35) durch partielle Integration zunächst

$$z_1^s = \frac{2\sqrt{\pi} z^2 e^2}{\varepsilon R T} \sum_k c_0^k c_0^s \varrho_k \iint_{B_y} U \left\{ \psi_k (1 - \varrho_s \psi_s) - \varrho_s \cdot 2\sqrt{\eta_s} \frac{\partial \psi_s}{\partial \xi} \int_0^{\frac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}} \psi(\beta) d\beta \right\} d\xi d\eta - \bar{z}_1^s.$$

(Der Index bei den ψ -Funktionen soll andeuten, ob die Variable η_k oder η_s einzusetzen ist.) — Unter Benutzung einer Hilfsfunktion

$$\Phi_{ks}(\xi, \eta) = \psi_k (1 - \varrho_s \psi_s) - 2\sqrt{\eta_s} \cdot \varrho_s \frac{\partial \psi_s}{\partial \xi} \int_0^{\frac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}} \psi(\beta) d\beta \quad (37)$$

(man bedenke, daß $\eta_k = \sqrt{\frac{D_k}{D_s}} \eta_s$) erhalten wir zunächst

$$z_1^s = \frac{2\sqrt{\pi} z^2 e^2}{\varepsilon R T} \sum_k c_0^k c_0^s \varrho_k \iint_{0-\infty}^{y_s \infty} U \Phi_{ks} d\xi d\eta - \bar{z}_1^s. \quad (38)$$

Eine Integration von (38) ist natürlich in geschlossener Form unmöglich, und zu einer exakten numerischen Auswertung wäre ein Arbeitsaufwand erforderlich, der in keinem Verhältnis zu dem Wert des Ergebnisses stünde. Wir haben daher, zumal es uns ja nur auf die Angabe oberer Grenzen für die z_1^s ankommt, auf eine genaue Bestimmung dieser Integrale verzichtet und nehmen eine Approximation vor, die durch die Gestalt der Funktion Φ nahegelegt wird. Diese ist in Fig. 1 für den einfachsten Fall,

$s = k$, dargestellt. Dabei haben wir noch als Variable $\omega = \frac{\xi}{2\sqrt{\eta}}$ eingesetzt

und $\varrho_s = +1$ angenommen; für $\varrho_s = -1$ sind einfach ω und $-\omega$ zu vertauschen. Die Funktion Φ läßt sich hinreichend durch den gestrichelten Geradenzug: $\Phi(\omega) = -2$ für $\omega \leq -1$, $\Phi(\omega) = 2\omega$ für $-1 \leq \omega \leq 0$

und $\Phi(\omega) = 0$ für $\omega \geq 0$ approximieren.

Nicht ganz so einfach scheint das zunächst für $s \neq k$ zu sein; aber da die D_s in allen praktischen Fällen von der gleichen Größenordnung sind, ist auch dann der Kurvenverlauf ganz ähnlich

(Φ hängt ja nur von $\sqrt{\eta}$ ab) und es genügt für unsere Zwecke vollauf, mit der

gleichen Approximation zu arbeiten und $\Phi_{ks}(\xi, \eta)$ als Funktion $\Phi_k(\omega)$

anzusehen mit $\omega = \frac{\xi}{2\sqrt{\eta_k}}$.

Gleichung (38) läßt sich noch vereinfachen zu

$$z_1^s = 4 \frac{\sqrt{\pi}}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{RT} \sum_k c_0^k c_0^s \varrho_k \int_{-\infty}^{y_s \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\eta_k} U \Phi_k d\omega d\eta_k. \quad (38')$$

Mit dem oben beschriebenen Geradenzug an Stelle von Φ erhält man dann

$$\int_{-\infty}^{\infty} U \Phi d\omega = -2 \int_{-\infty}^{-1} U d\omega + 2 \int_{-1}^0 \omega U d\omega,$$

was wegen

$$U = 2 \frac{\partial}{\partial (x - \xi)} \psi \left(\frac{x - \xi}{2\sqrt{y - \eta}} \right)$$

zu

$$\int_{-\infty}^{\infty} U \Phi d\omega = \frac{2}{\sqrt{\eta}} - \frac{2}{\sqrt{\eta}} \int_{-1}^0 \psi \left(\frac{x - \xi}{2\sqrt{y - \eta}} \right) d\omega$$

führt, wenn wir dabei die Stellen $x = +\infty$ und $x = -\infty$ ausschließen. Man sieht aber z. B. aus (38), daß an diesen Stellen die Zusatzglieder verschwinden müssen, wie es ja auch aus physikalischen Gründen einleuchtend ist.

Auch in der letzten Formel wäre eine Auswertung des Integrals nur numerisch möglich und sehr mühsam. Nach unseren bisherigen Vernachlässigungen liegt es nahe, einfach den Mittelwertsatz der Integralrechnung anzuwenden und zu schreiben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} U \Phi d\omega = \frac{2}{\sqrt{\eta}} - \frac{2}{\sqrt{\eta}} \psi \left(\frac{x + 2a\sqrt{\eta}}{2\sqrt{y-\eta}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\eta}} \left\{ 1 - \psi \left(\frac{x + 2a\sqrt{\eta}}{2\sqrt{y-\eta}} \right) \right\}$$

und

$$\int_0^y \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\eta} U \Phi d\omega d\eta = 2y \left\{ 1 - \psi \left(\frac{x + 2a\sqrt{by}}{2\sqrt{(1-b)y}} \right) \right\},$$

wobei die a und b Zahlen zwischen 0 und 1 sind.

$q_k = -1$ liefert analog

$$\int_0^y \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\eta} U \Phi d\omega d\eta = 2y \left\{ 1 + \psi \left(\frac{x - 2a\sqrt{by}}{2\sqrt{(1-b)y}} \right) \right\},$$

so daß in der Summe von (38) nur die Glieder der Form

$$2y \psi \left(\frac{x \pm 2a\sqrt{by}}{2\sqrt{(1-b)y}} \right)$$

übrigbleiben. Die Konstante a muß ferner gleich 0 gesetzt werden, weil man z. B. aus (35) schon durch Symmetrieüberlegungen sieht, daß für $x = 0$ das Zusatzglied dauernd verschwindet. Es gilt also auch in höherer

Näherung stets $c = \frac{c_0 + c'_0}{2}$ an der Stelle $x = 0$. Außerdem zeigt die

Gestalt der ψ -Funktion, daß die zweite Konstante b sicher wenig mit den Parametern x und t variieren wird; wir können daher im folgenden einfach $b = 1/2$ benutzen. Bei dieser Wahl ergibt sich für das maximale Zusatzglied

$$z_1^s = \frac{4\sqrt{\pi}}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{RT} \sum_k c_0^k c_0^s q_k \psi \left(\frac{x}{\sqrt{2D_k t}} \right) \cdot D_s t - \bar{z}_1^s. \quad (39)$$

\bar{z}_1^s soll eine Lösung der homogenen Gleichung sein, die zur Zeit $t = 0$ im ganzen Raum verschwindet; dann muß sie aber identisch Null sein.

In der ursprünglichen Schreibweise erhalten wir schließlich für die gesuchten Konzentrationen, wenn wir noch die bisher nicht berücksichtigten Vorzeichen von ze in a_s berücksichtigen:

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \frac{c_0}{2} \left\{ 1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) + \frac{8\sqrt{\pi} z^2 e^2}{\varepsilon R T} \left[c_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + c'_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right) \right) \right] D_1 t \right\}, \\ \bar{c}_1 &= \frac{c_0}{2} \left\{ 1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_3 t}}\right) - \frac{8\sqrt{\pi} z^2 e^2}{\varepsilon R T} \left[c_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + c'_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right) \right) \right] D_3 t \right\}, \\ c_2 &= \frac{c'_0}{2} \left\{ 1 + \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) + \frac{8\sqrt{\pi} z^2 e^2}{\varepsilon R T} \left[c_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + c'_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right) \right) \right] D_2 t \right\}, \\ \bar{c}_2 &= \frac{c'_0}{2} \left\{ 1 + \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_4 t}}\right) - \frac{8\sqrt{\pi} z^2 e^2}{\varepsilon R T} \left[c_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3 t}}\right) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + c'_0 \left(\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_4 t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_2 t}}\right) \right) \right] D_4 t \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Charakteristisch ist also, daß die schnelleren Ionen eine Verzögerung in ihrer Bewegung erfahren, deren Größe in erster Näherung für kürzere Zeiten mit t , für längere mit \sqrt{t} proportional wächst und für größere Diffusionsgeschwindigkeit ebenfalls zunimmt. Umgekehrt werden die langsameren Ionen in analoger Weise beschleunigt.

Natürlich können, wie es aus physikalischen Gründen unmittelbar klar ist, alle unsere Formeln, abgesehen von ihrem approximativen Charakter, nur für kurze Zeiten Anspruch auf Anwendbarkeit haben, nämlich solange die Ladungen in (33) genügend klein bleiben. Jedenfalls ergibt aber die Näherungsformel (40) durchweg kleinere Ladungen als die in nullter Näherung auftretenden, was wieder ein Beweis für die Konvergenz des Verfahrens ist. Jedoch auch nach (40) verschwinden die Ladungen nicht dauernd, sondern höchstens für bestimmte x - und t -Werte, die schon an den Grenzen des Konvergenzbereiches unserer Formeln liegen.

Wir schreiben noch einmal die der nullten Näherung entsprechenden Ladungen auf, da sie uns gestatten, eine weitere Aussage über die D_s zu gewinnen:

$$Q = \sum_k (\pm z e) z_0^k = z e \left\{ c_0 \int_{\frac{x}{2\sqrt{D_3 t}}}^{\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}} e^{-\tau^2} d\tau + c'_0 \int_{\frac{x}{2\sqrt{D_4 t}}}^{\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}} e^{-\tau^2} d\tau \right\}.$$

Man sieht daraus deutlich, daß die früher aufgestellte Behauptung, die Ladungen könnten nur dann bei beliebiger Wahl der Konzentrationen stets klein bleiben, wenn sowohl D_1 und D_3 , als auch D_2 und D_4 sehr wenig verschieden sind, tatsächlich zu Recht besteht. Wir setzen

$$D_3 = D_1 + \vartheta_1, \quad D_4 = D_2 + \vartheta_2$$

und erhalten dann für die Ladungen sehr vereinfachte Ausdrücke, wenn wir wieder den elementaren Mittelwertsatz anwenden; sie gestatten uns einerseits, noch einmal zu beweisen, daß unsere Approximationen gar nicht so schlecht waren, und liefern andererseits, in die Endformeln eingesetzt, einfachere Ausdrücke für Ladungen, Potentialgefälle und schließlich Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen der Lösung in erster Näherung. Diese immer noch reichlich unangenehmen Formeln sollen hier nicht angeschrieben werden, aber sie ermöglichen im Prinzip eine Bestimmung von ϑ durch Vergleich mit den experimentell zu beobachtenden Werten für das Diffusionspotential. Da bisher Messungen, bei denen die von uns verwendeten Anfangs- und Randbedingungen erfüllt sind, nicht vorliegen, müssen wir uns auf eine Angabe der Größenordnung von ϑ beschränken, die wir auch aus den vorhandenen Daten gewinnen können. Man kommt so auf Zahlen von der Größenordnung 10^{-20} . Dieser geringe Wert ist nicht so paradox, wie es vielleicht im ersten Augenblick scheint, er ist einfach eine Folge des sehr großen Betrages der Elementarladung. — Man sieht aber, daß wir mit einem minimalen Fehler für die D_s die Nernst-schen Diffusionskoeffizienten einsetzen dürfen.

Ein wichtiger Spezialfall soll noch eigens diskutiert werden: der, daß entweder das Anion oder das Kation in beiden Elektrolyten das gleiche ist und ferner die Konzentrationen c_0 und c'_0 übereinstimmen. Aus (40) folgt, daß dann nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, die Konzentration dieses Ions konstant gleich c_0 bleibt, sondern daß $c = c_0$ überhaupt nur zu den trivialen Zeiten $t = 0$ und $t = \infty$ exakt erfüllt sein kann. Eine Abschätzung zeigt aber, daß die Abweichungen von der konstanten Verteilung, die dabei auftreten, nur nahe der Ebene $x = 0$ merklich sind.

Als Beispiel sei noch in der Fig. 2 für den Fall der Diffusion von $n/10$ HCl gegen $n/10$ LiCl und $t = 5$ Minuten der Konzentrationsverlauf der H-Ionen in nullter Näherung und mit unserer Korrektur, dargestellt, die wir wegen $\vartheta/D \sim 10^{-15}$ noch etwas vereinfachen können. Wir verwenden wieder statt der Ausdrücke

$$\psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1t}}\right) - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_3t}}\right) = \int_{\frac{x}{\sqrt{2D_3t}}}^{\frac{x}{\sqrt{2D_1t}}} e^{-\tau^2} d\tau$$

($D_1 = D_{\text{HCl}}$, $D_2 = D_{\text{LiCl}}$) wegen der geringen Breite des Integrationsintervalls die folgenden:

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{x^2}{2D_1t}} \left(\frac{x}{\sqrt{2D_1t}} - \frac{x}{\sqrt{2D_3t}} \right) \\ &= \frac{x}{\sqrt{2D_1t}} e^{-\frac{x^2}{2D_1t}} \left(1 - \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \right) = \frac{\vartheta_1}{2D_1} \frac{x}{\sqrt{2D_1t}} e^{-\frac{x^2}{2D_1t}} \end{aligned}$$

und erhalten damit

$$\begin{aligned} c_{\text{H}} = \frac{c_0}{2} \left\{ 1 - \psi\left(\frac{x}{\sqrt{2D_1t}}\right) - \frac{4\sqrt{\pi}}{\varepsilon} \frac{z^2 e^2}{RT} \left[c_0 \frac{\vartheta_1}{D_1} \frac{x}{\sqrt{2D_1t}} e^{-\frac{x^2}{2D_1t}} \right. \right. \\ \left. \left. - c_0 \frac{\vartheta_2}{D_2} \frac{x}{\sqrt{2D_2t}} e^{-\frac{x^2}{2D_2t}} \right] D_1 t \right\}. \end{aligned}$$

Diese Funktion ist also in Fig. 2 dargestellt, wobei noch, da Messungen über die Potentialdifferenzen dieser Kombination nicht vorliegen, für ϑ_1 und ϑ_2 der gleiche Wert: 10^{-20} , gesetzt ist. Die Abweichungen haben den zu erwartenden Charakter und betragen nirgends mehr als etwa 5%.

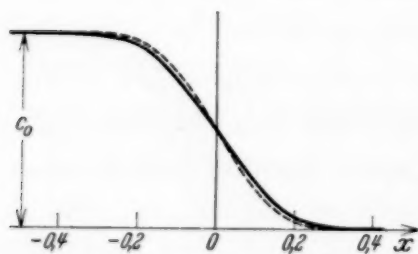


Fig. 2.

Es muß nicht besonders betont werden, daß auch abgesehen von allen anderen Vernachlässigungen unsere Resultate natürlich nur für sehr kleine Kon-

zentrationen angewendet werden dürfen. Die Rechnungen auf Grund der Debyeschen Theorie zu erweitern, wäre selbst mit diesen und allen anderen möglichen Vereinfachungen, die die Ergebnisse von vornherein zu qualitativen Aussagen stempeln, eine Aufgabe, die auszuführen nicht die Mühe lohnte, zumal man auch ohne Rechnungen schon etwas aussagen kann. Denn da die Debyesche Theorie für die Diffusion eines Elektro-

lyten in sein Lösungsmittel eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration fordert¹⁾, die nur den Charakter einer Korrektur an der „klassischen“ Fickschen Diffusionsverteilung zur Folge hat, ist es ohne Zweifel mit einem in höherer Näherung kleinen Fehler gestattet, die gegenseitige Beeinflussung dadurch in Rechnung zu setzen, daß man die „klassische“ Korrektur (39) an der Verteilungsfunktion anbringt, die nach der De byeschen Theorie für die Diffusion in das Lösungsmittel gilt.

Selbstverständlich wäre es möglich gewesen, einen großen Teil unserer Rechnungen in exakterer Weise auszuführen und Formeln anzugeben, die den hier angegebenen weit überlegen wären. Doch ist das ganze Problem wohl nicht von so großem Interesse, als daß sich der dazu nötige Rechenaufwand lohnte und außerdem würde das Ergebnis kaum prinzipiell andere Aussagen enthalten als die, die wir auch so machen können: daß sich nämlich der Diffusionsprozeß nicht sehr von dem des gleichen Elektrolyten in sein Lösungsmittel unterscheidet und die gegenseitige Beeinflussung in einer Beschleunigung der langsamer und einer Verzögerung der rascher diffundierenden Ionen besteht; Aussagen also, zu denen man eigentlich überhaupt keine Rechnung gebraucht hätte.

Prag, im Juli 1934.

¹⁾ Z. B. K. Sitte, ZS. f. Phys. **79**, 320, 1932.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IX.

Experimente über die gegenseitige Diffusion verdünnter Elektrolytlösungen.

Von Kurt Sitte in Prag.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1934.)

1. Messungen der gegenseitigen Diffusion ungefärbter Elektrolytlösungen zeigen, daß eine stationäre Grenzschicht oder ein Mischungszustand nicht ausgebildet werden. 2. Genauere Untersuchungen an einer gefärbten Elektrolytlösung (KMnO_4) gestatten, die Unterschiede zwischen der Diffusion in das Lösungsmittel und in eine andere, farblose Elektrolytlösung anzugeben. Das Resultat steht in Einklang mit den Ergebnissen der Rechnung.

Zur Prüfung der in der vorigen Mitteilung¹⁾ diskutierten Verhältnisse wurden zwei Versuchsreihen angestellt, bei denen direkt die Konzentration einer Ionensorte als Funktion von Ort und Zeit ermittelt werden kann. Bisher konnte bei allen Untersuchungen, die sich mit derartigen Aufgaben beschäftigten, erst mittelbar aus der beobachteten Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen auf den Konzentrationsverlauf geschlossen werden; die im hiesigen Institut entwickelten Diffusionsmethoden haben demgegenüber den großen Vorteil, daß man solche Umwege vermeiden kann.

Die Messungen können in zwei Gruppen geteilt werden: die an ungefärbten und die an gefärbten Elektrolytlösungen.

1. *Messungen an ungefärbten Elektrolyten.* Die Untersuchungen wurden nach der Zuberschen Mikromethode in der in der VII. Mitteilung dieser Reihe²⁾ vorgeschlagenen Abänderung ausgeführt. Die Diffusionskammer war dabei aus den dort angeführten Gründen länger gebaut als bei den älteren Versuchen (etwa 10×2 mm), dagegen wurde von einer Erhöhung der Vergrößerung auf mehr als das 50fache Abstand genommen, da man sonst mit zu kurzen Zeiten arbeiten müßte, was für unsere Zwecke nicht sehr günstig wäre.

Um für die Rechnung möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurden nur solche Paare von Elektrolyten zur Untersuchung benutzt, bei denen entweder das Anion oder das Kation das gleiche ist, und weiter wurden die Ausgangskonzentrationen für beide Lösungen gleich gewählt.

¹⁾ K. Sitte, ZS. f. Phys. **91**, 622, 1934, im folgenden als VIII bezeichnet.
— ²⁾ K. Sitte, ebenda **91**, 617, 1934.

Hier begegnet man schon einer Schwierigkeit, die in VIII bereits erwähnt wurde: es ist nämlich nach unseren Rechnungen zu erwarten, daß trotz der gleichen Anfangskonzentration die Gesamtkonzentration im Verlauf des Diffusionsvorganges nicht an allen Stellen die gleiche bleiben wird. Eine eindeutige Auswertung der Meßergebnisse, die zunächst nur den Brechungsindex liefern, ist aber nur unter der Voraussetzung gleicher Gesamtkonzentration möglich. Man könnte zwar umgekehrt aus den Theorien den Brechungsindex als Funktion von Ort und Zeit ausrechnen und mit dem beobachteten vergleichen, doch wäre dann eine Übereinstimmung noch kein zwingender Beweis für die Richtigkeit der Theorie, da sich ja der gleiche Brechungsindex stets durch verschiedene Mischungsverhältnisse herstellen läßt, wenn auch die Gesamtkonzentration variieren kann.

Auf diesen indirekten Beweis wollen wir nicht eingehen, denn eine Entscheidung zwischen den drei theoretischen Ergebnissen läßt sich trotz dieser Komplikation direkt treffen. Es wurde erwähnt, daß die Änderungen der Gesamtkonzentration nur für nicht sehr große Entfernungen von der ursprünglichen Trennungsebene beträchtlich sind, aber sehr klein werden an den Stellen, wo die Konzentrationsänderungen der anderen Ionen noch nicht sehr groß sind. Gegen die Enden der „Grenzschicht“ zu sollte also die Gesamtkonzentration mit sehr großer Genauigkeit den ursprünglichen Wert c_0 haben; an diesen Stellen ergibt daher unser Meßverfahren einwandfreie Resultate, und zugleich sind das gerade die Stellen, an denen die Diskrepanzen zwischen den verschiedenen theoretisch abgeleiteten Konzentrationsverläufen der Einzelionen am beträchtlichsten sind. Wir werden daher auf den experimentell ermittelten Konzentrationsverlauf im Innern der „Grenzschicht“ kein großes Gewicht legen dürfen (obwohl durchaus möglich ist, daß auch im Innern die Änderung der Gesamtkonzentration sehr klein herauskommt, wenn man höhere Näherungen mitnimmt), aber trotzdem eine Entscheidung treffen können, ob sich nach dem Entfernen des Schiebers ein Hendersonscher „Mischungszustand“ einstellt, oder ein Planckscher „stationärer Zustand“ — mit konstanter oder variabler Schichtdicke — oder keines von beiden, sondern ein von der unbeeinflussten Diffusion nicht prinzipiell verschiedener Konzentrationsverlauf.

Die Paare von Elektrolyten, die zu den Messungen herangezogen werden können, müssen zwei Eigenschaften haben: einmal muß die Beweglichkeit ihrer Ionen möglichst stark verschieden sein (sonst unterscheiden sich die Theorien von Planck und Henderson in ihren Ergebnissen zu wenig), und zweitens müssen die Brechungsindizes ihrer gleich konzentrierten Lösungen

schon bei nicht zu großen Konzentrationen genügend differieren, um mit unseren Methoden eine hinreichende Meßgenauigkeit zu gestatten. Wir fanden

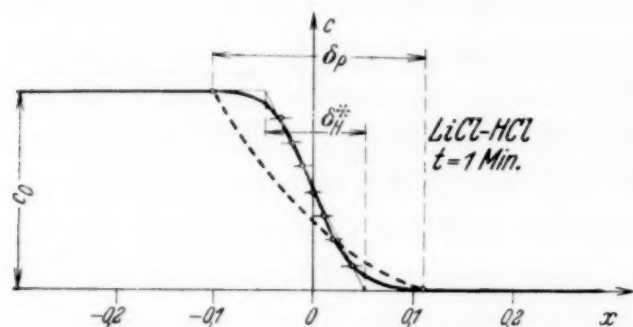


Fig. 1.

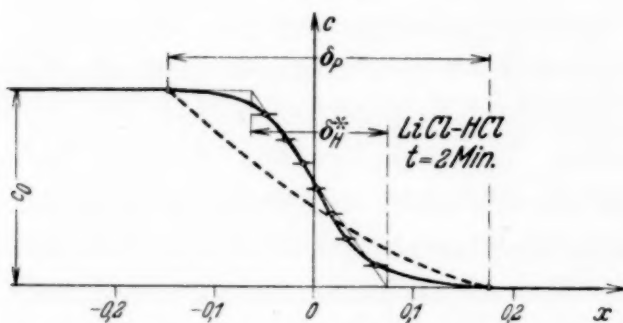


Fig. 2.

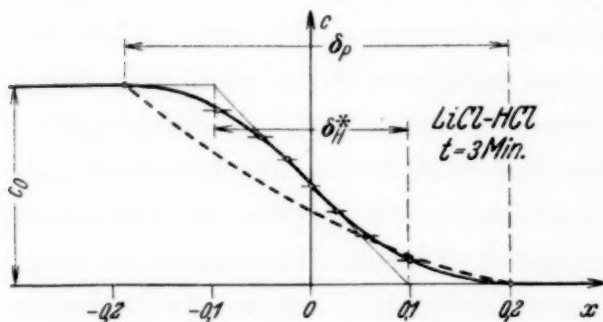


Fig. 3.

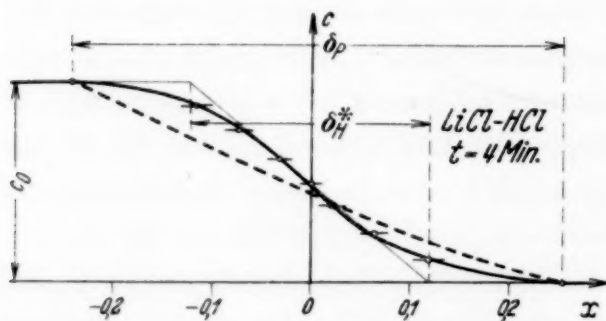


Fig. 4.

In Fig. 1 bis 5 sind als Kreise die Mittelwerte aus drei Versuchsreihen von 0,1 norm. LiCl gegen 0,1 norm. HCl, in Fig. 6 bis 10 von 0,1 norm. Na J

als günstigste Kombinationen nach diesen beiden Gesichtspunkten: LiCl-HCl und Na J - Na OH. Die Ausgangskonzentrationen c_0 waren in allen Fällen 0,1 norm. Lösungen. Selbst diese Paare ermöglichten jedoch nicht genügend exakte Messungen, um zu einer Prüfung der Gleichung (40) in VIII für die Änderung der Verteilung gegen die Ficksche benutzt werden zu können, wenn man schon von der oben erwähnten prinzipiellen Schwierigkeit absieht — die Meßfehler haben immer noch die Größenordnung der zu erwartenden Effekte und wachsen leider, wie diese, gleichfalls mit der Zeit, denn die Trennungslinie zwischen Licht und Schatten wird ja immer steiler und ihre Schnittpunkte mit den senkrechten Eichgeraden immer schwerer anzugeben. Dagegen sieht man aus Fig. 1 bis 10, daß die Genauigkeit bei weitem hinreicht, um zu einer Prüfung der Theorien von Planck und Henderson herangezogen zu werden.

gegen 0,1 norm. NaOH eingetragen, jedesmal nach 1 bis 5 Minuten nach dem Herausziehen des Schiebers beobachtet. Die Striche deuten die Meßfehler an. Die ausgezogene Kurve entspricht einer Ausgleichskurve für den Konzentrationsverlauf nach diesen Messungen, die gestrichelte dem nach der Planckschen Theorie berechneten, wenn man als δ_p jeweils die Distanz der Stellen einsetzt, bei denen innerhalb der Meßgenauigkeit noch keine Veränderung der Konzentration feststellbar ist. Die nach der Hendersonschen Theorie zu erwartenden Kurven wurden nicht eingezeichnet, um die Figuren nicht unnötig zu komplizieren; sie sind einfach Geraden zwischen den Endpunkten der Planckschen Kurven.

Man sieht deutlich, daß sich keineswegs eine „Grenzschicht“ mit einem „stationären Zustand“ ausbildet, aber auch keine „Durchmischung“ mit linearer Konzentrationsänderung. Die Figuren ähneln vielmehr weitgehend den üblichen Diffusionsbildern, und wenn man aus ihnen „Diffusionskoeffizienten“ gemäß der Fickschen Gleichung berechnet, erhält man zwar keine konstanten Werte, aber immerhin aus allen Kurven und von allen Stellen Zahlen zwischen $1 - 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

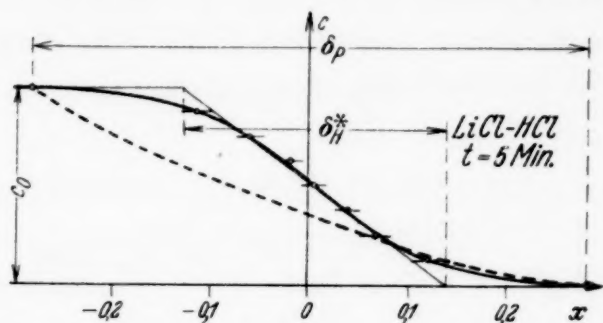


Fig. 5.

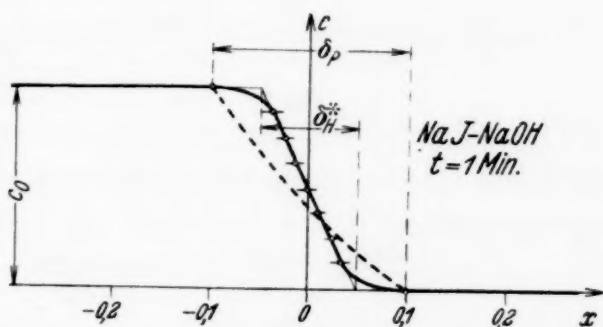


Fig. 6.

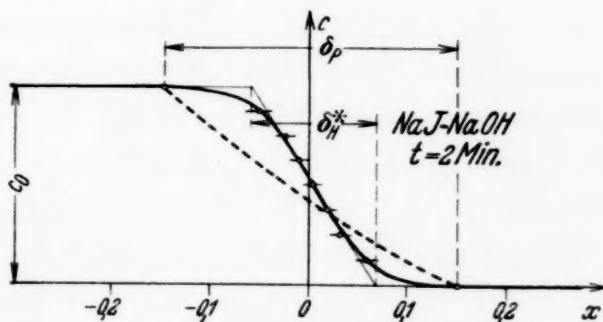


Fig. 7.

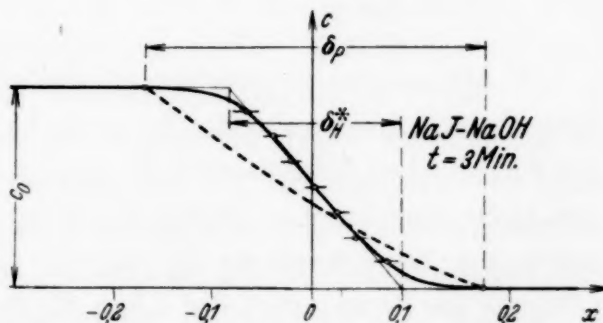


Fig. 8.

Man erkennt aber auch, daß in der Praxis für die meisten Fälle eine Approximation durch die Hendersonsche Theorie mit einem variablen δ_H^* nicht schlechter sein wird als durch die Plancksche, trotzdem diese theoretisch viel besser fundiert ist. Die dünn gezeichneten Geraden in Fig. 1 bis 10 sollen solche Ausgleichskurven nach Henderson darstellen. Schließlich sind in Fig. 11 und 12

noch die den ersten Figuren entnommenen δ_H^* als Funktion der Zeit wiedergegeben. Dieses δ_H^* entsprechen also nicht der tatsächlichen Dicke der Grenzschicht, sofern man von einer solchen überhaupt sprechen will, sondern sind nur Hilfsgrößen.

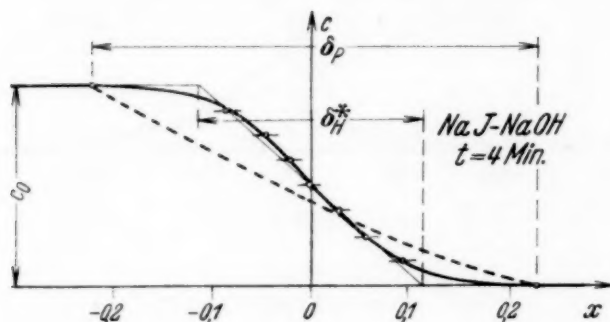


Fig. 9.

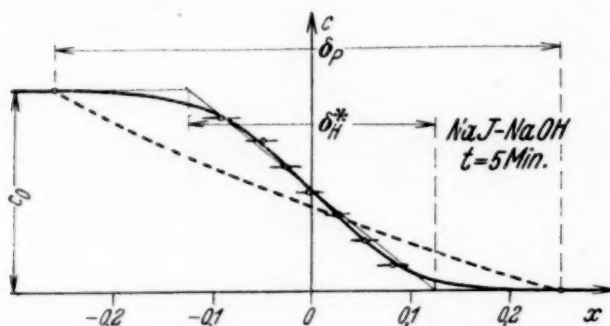


Fig. 10.

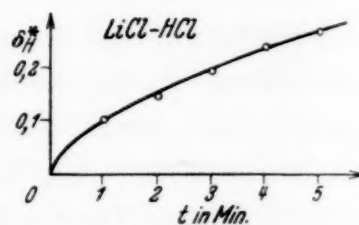


Fig. 11.

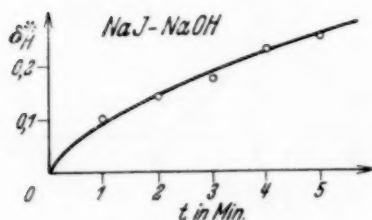


Fig. 12.

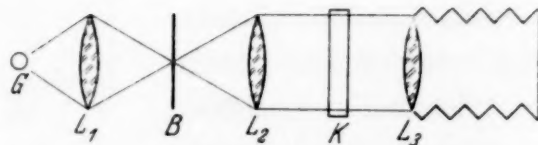


Fig. 13.

2. Messungen an gefärbten Elektrolyten. Die Versuchsanordnung für diese Untersuchungen ist denkbar einfach und im Prinzip eine Objektivierung der Fürthschen Mikromethode¹⁾. Sie ist in Fig. 13 schematisch dargestellt: das Licht einer starken Glühlampe G mit kurzem Faden (Autolampe) wird durch die Kondensorlinse L_1 auf die Lochblende B konzentriert, deren Öffnung im Brennpunkt der Linse L_2 liegt, so daß aus L_2 ein paralleles

¹⁾ R. Fürth, Phys. ZS. **26**, 719, 1925; Kolloid-ZS. **41**, 300, 1927; E. Ullmann, ZS. f. Phys. **41**, 301, 1925; R. Fürth u. E. Ullmann, Kolloid-ZS. **41**, 304, 1927.

Lichtbündel austritt, in dessen Gang die Diffusionskammer K gebracht wird. Diese Kammer war genau so gebaut wie die schon früher von Fürth und Ullmann benutzten Modelle. Sie wird nun mit Hilfe des Objektivs L_3 photographiert und der Konzentrationsverlauf in der Kammer kann dann aus den photometrisch gemessenen Schwärzungskurven als Funktion der Höhe angegeben werden.

Es ist zweckmäßig, auf eine Vergrößerung bei der Photographie ganz zu verzichten und statt dessen mit einem Mikrophotometer zu arbeiten, da sonst durch die ungleiche Empfindlichkeit verschiedener Stellen der Platte eine Fehlerquelle entstehen würde. Bei unseren Aufnahmen wurde deshalb nur ein sehr kleiner Bereich der Plattenmitte ausgenutzt, so daß dieser Fehler sicher wegfällt; dies wurde natürlich noch durch die weiter unten beschriebenen Vorversuche geprüft.

Die photometrische Ausmessung geschah mit dem von Blüh¹⁾ beschriebenen Registrierphotometer, bei dem die für unsere Zwecke besonders wichtige synchrone Verschiebung von Platte und Registriervorrichtung exakt erreicht ist.

Um aus der Schwärzungskurve eines Diffusionsbildes auf die Konzentrationsverteilung schließen zu können, muß man selbstverständlich auf der gleichen Platte noch eine Eichung vornehmen. Da wir von der ganzen, etwa 2 cm hohen Kammer nur einen kleinen Teil — ungefähr 0,5 cm oberhalb und unterhalb des Schiebers — für das Diffusionsbild brauchen, konnten wir ohne Verschiebung von Platte oder Kammer alle erforderlichen Aufnahmen in der folgenden Weise auf einen kleinen Ausschnitt aus der Plattenmitte erhalten: die Kammer wird zunächst mit einer Eichkonzentration gefüllt, darauf eine Blende vorgesetzt, die z. B. nur ein 2 mm breites Stück am unteren Ende der Kammer freiläßt und dieses wird photographiert. Dann wiederholt man das gleiche mit den anderen Eichkonzentrationen, wobei jedesmal durch entsprechende Blenden andere Teile der Kammer — aber nicht die Mitte — aufgenommen werden, und schließlich werden die zu untersuchenden Flüssigkeiten in der bekannten Weise getrennt in die Kammer gebracht, der Schieber geöffnet und der mittlere Teil, etwa 5 mm nach beiden Seiten des Schiebers, zu den gewünschten Zeiten photographiert. Wir konnten so 4 Eichaufnahmen neben dem Diffusionsbild erhalten und hatten daher 6 Werte für eine Eichkurve: Schwärzung als Funktion der Konzentration, da man außer diesen 4 Werten noch die dem Diffusionsbild

¹⁾ O. Blüh, ZS. f. Phys. **88**, 403, 1934.

entnommenen Werte für die Konzentrationen 0 und c_0 des gefärbten Ions benutzen kann. In Fig. 14 ist eine solche Aufnahme skizziert.

Zunächst muß natürlich geprüft werden, ob die Beleuchtung an allen Stellen gleichmäßig und die Kammerdicke überall dieselbe ist, ob der Verschluß der photographischen Anordnung immer exakt funktioniert und sonst

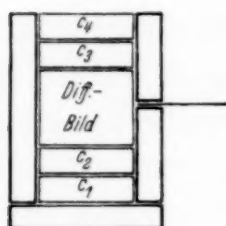


Fig. 14.

alle technischen Vorbedingungen für die Anwendbarkeit der Methode erfüllt sind. Dazu wurden Aufnahmen der ganzen Kammer mit homogener Füllung bzw. der einzelnen Bezirke, ebenfalls bei gleicher Füllung, photometriert. Erst als diese Vorversuche die Brauchbarkeit der Anordnung erwiesen hatten, kann man an die Auswertung der Diffusionsbilder herangehen.

Leider konnte nur ein einziger Elektrolyt untersucht werden: KMnO_4 , da bei allen anderen gefärbten Lösungen zu hohe Konzentrationen erforderlich wären, um hinreichende Kontraste zu erzielen. (Mit CoCl_2 z. B. erhielten wir mit 0,5 norm. Lösung sehr schöne Bilder, aber diese Konzentration ist für uns natürlich bereits unbrauchbar.) Die Konzentration unserer Ausgangslösung war 0,05 norm., die Eichkonzentrationen hatten 0,04, 0,03, 0,02 und 0,01 norm. Gehalt. Mit diesen Lösungen erhielten wir bei Belichtungszeiten von ungefähr $\frac{1}{100}$ sec schon sehr kontrastreiche Bilder, bei denen die Meßfehler der photometrischen Auswertung dadurch, daß man die Platten an einigen Stellen durchphotometriert, unter 1% gebracht werden können. Der Vergleich der verschiedenen Photometerkurven desselben Bildes wurde noch durch einen Umstand begünstigt, der an und für sich als Fehler der Aufnahmen gelten müßte: der Stahlschieber kratzte nämlich stets das Glas der Kammerwände sehr bald an, so daß alle Aufnahmen in der Mitte einen Strich aufweisen, der uns anzeigt, wie die Registrierkurven zusammenzusetzen sind.

Da die Meßfehler genügend klein sind, kann man in diesem Falle daran gehen, die Unterschiede zwischen der Diffusion gegen Wasser und gegen einen ungefärbten Elektrolyten zu studieren. Wir ließen also unsere 0,05 norm. KMnO_4 -Lösung einmal gegen Wasser und dann gegen 0,05 norm. Kalilauge diffundieren und photographierten nach je 2, 5, 10, 15 und 20 Minuten. Die Auswertung ergab genau die zu erwartenden Verhältnisse: in keinem Falle wurde eine „stationäre Grenzschicht“ oder ein „Mischungszustand“ beobachtet, alle Aufnahmen lieferten für die Konzentrationsverteilung Kurven, die denen von Fig. 1 bis 10 ähnlich sind, und die Unterschiede zwischen den Kurven für Diffusion von KMnO_4 gegen KOH und

Wasser sind erst bei genauer Analyse überhaupt feststellbar; sie haben die Größenordnung weniger Prozente. Wir wollen daher nicht alle Kurven reproduzieren, sondern nur als Beispiel die beiden Konzentrationsverteilungen des MnO_4 -Ions nach 15 Minuten in Fig. 15 und 16.

In Fig. 17 sind ferner die erwähnten Unterschiede als Funktion von x bei $t = 15$ Minuten, also die Differenz zwischen den Kurven 15 und 16, eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve entspricht den theoretischen Maximalabweichungen nach (39) in VIII, die Kreise den experimentell bestimmten

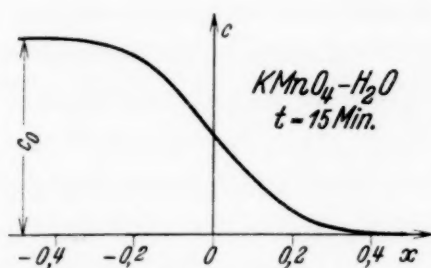


Fig. 15.

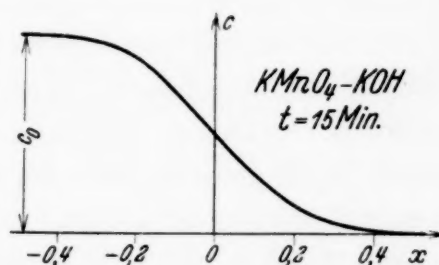


Fig. 16.

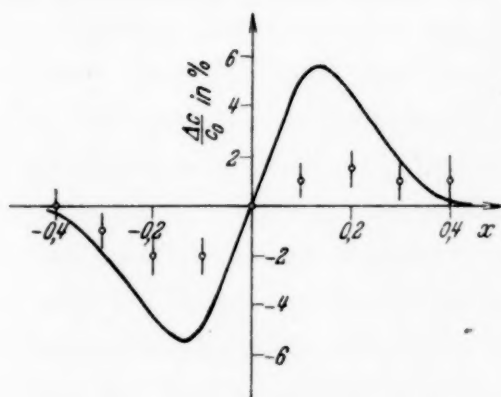


Fig. 17.

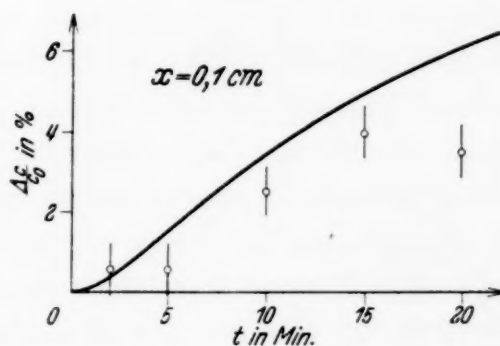


Fig. 18.

Werten. Man sieht, daß tatsächlich Gleichung (39) VIII als eine obere Grenze für die Abweichungen betrachtet werden kann, wie wir es behauptet hatten.

Das gleiche Verhalten zeigt Fig. 18, in der umgekehrt die Differenzen bei konstantem x (0,1 cm) als Funktion der Zeit dargestellt ist. Diese Kurve läßt vor allem auch eine Extrapolation auf das Verhalten nach längeren Zeiten zu, für die Gleichung (39) in VIII zwar noch immer eine obere Grenze, aber auch nicht mehr eine einigermaßen hinreichende Näherung darstellt. Es sieht nach Fig. 18 so aus, als ob das Zusatzglied, das nach (39) in VIII für große Zeiten mit \sqrt{t} wachsen müßte, nahezu konstant und kaum

größer als etwa 4 bis 5 % wird. Ein analoges Ergebnis liefern die Registrierkurven auch für alle anderen Stellen; von der Wiedergabe der entsprechenden Kurven kann daher abgesehen werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß weder die Experimente an ungefärbten, noch die an gefärbten Elektrolytösungen wesentliche Unterschiede zwischen der gegenseitigen Diffusion zweier Elektrolyte und der gegen Wasser ergaben. Zu der Ausbildung irgendwelcher „Grenzschichten“ kommt es in keinem Falle, wenigstens nicht bei unseren Versuchsbedingungen, die man wohl als die am wenigsten gekünstelte Anordnung bezeichnen kann. Die gute Übereinstimmung zwischen manchen Messungen und der Theorie von Henderson dürfte demnach wahrscheinlich dadurch vorgetäuscht sein, daß man die tatsächlichen Konzentrationsverteilungskurven wenigstens für kürzere Zeiten ganz gut durch „Hendersonsche“ Gerade approximieren kann, in die aber eine ganz willkürliche „Dicke der Grenzschicht“ eingeht, der keinerlei reale Bedeutung zukommt. Es wäre auch möglich, daß bei diesen Versuchen eine Durchmischung durch nicht genügend vorsichtiges Übereinanderschichten der Lösungen zustande kam; unsere Experimente zeigen jedenfalls, daß keiner dieser Effekte sich bei einer präzisen Ausführung als reell erweist.

Prag, im Juli 1934.

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. X.

Theoretische Bemerkungen über die Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen.

Von Kurt Sitte in Prag.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die von Shu-Tsu-Chang beobachtete zeitliche Änderung der Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen, die er als Übergang aus dem „Mischungszustand“ nach Henderson in den „stationären Zustand“ nach Planck deutet, qualitativ ganz einfach aus dem Diffusionsvorgang erklärt werden kann.

Wie in den vorhergehenden Mitteilungen VIII und IX dieser Reihe¹⁾ erwähnt wurde, stellten die Messungen der Potentialdifferenzen bisher die einzige Methode dar, um eine Prüfung der Verhältnisse in den Grenzschichten von Elektrolyten durchzuführen. Es gibt bereits eine Reihe von Messungen, die eigens zu dem Zwecke angestellt wurden, um eine Entscheidung zwischen den Theorien von Planck²⁾ und Henderson³⁾ zu treffen. So erhielten Büchi⁴⁾ und Plettig⁵⁾ das Resultat, daß sich die Potentialdifferenzen kurze Zeit nach dem sorgfältigen Übereinanderschichten auf die Hendersonschen Werte einstellten. Planck (P 3, S. 5) glaubte dies auf eine vorübergehende Durchmischung zurückführen zu müssen, und auf seine Anregung wurden von Shu-Tsu-Chang⁶⁾ noch einmal genaue Messungen durchgeführt, bei denen die Potentialdifferenzen während mehrerer Tage beobachtet werden konnten. Shu-Tsu-Chang findet dann tatsächlich eine Abnahme der Potentialdifferenzen um einen Betrag, der mit der Differenz zwischen dem nach Henderson und dem nach Planck berechneten Wert recht gut übereinstimmt. Er schließt daraus, daß sich nach dem Übereinanderschichten zunächst ein „Mischungszustand“ einstellt, der der Hendersonschen Annahme entspricht, der aber im Laufe der Zeit in den Planckschen „stationären“ Zustand übergeht. Bemerkenswert ist noch, daß in einigen Fällen kurze Zeit nach dem Übereinanderschichten eine Zunahme der Potentialdifferenzen zu beobachten ist, während man, da der

¹⁾ K. Sitte, ZS. f. Phys. **91**, 622, 642, 1934, im folgenden als VIII und IX bezeichnet. — ²⁾ M. Planck, Berl. Ber. 1927, S. 285; 1929, S. 9; 1930, S. 3; 1931, S. 3; 1933, S. 3 (im folgenden als P 1 bis 5 zitiert). — ³⁾ P. Henderson, ZS. f. phys. Chem. **59**, 118, 1907. — ⁴⁾ P. F. Büchi, ZS. f. Elektrochem. **30**, 443, 1924. — ⁵⁾ V. Plettig, Ann. d. Phys. (5) **5**, 735, 1930. — ⁶⁾ Shu-Tsu-Chang, ebenda **16**, 513, 1933.

Plancksche Wert immer kleiner als der Hendersonsche ist, eine monotone Abnahme erwarten würde. Auch dies wurde übrigens von Planck (P 5, S. 4) bereits vorausgesagt.

Nun ist aber, wie bereits in VIII erwähnt wurde, auch die von Planck vorgeschlagene Versuchsanordnung, die Shu-Tsu-Chang benutzt, nur eine rohe Approximation der von der Theorie verlangten Verhältnisse und entspricht keineswegs genau den Planckschen Randbedingungen. Überhaupt läßt sich keine Apparatur ausfindig machen, die zur Prüfung der Theorien von Planck oder Henderson brauchbar wäre, weil man auf keine Weise die Existenz einer stationären Grenzschrift erzwingen kann. Es ist viel wahrscheinlicher, daß die beobachtete zeitliche Änderung nicht dem Übergang von einem „Mischungszustand“ in einen „stationären“ entspricht, sondern einfach eine Folge der stetigen Konzentrationsänderungen durch die gegenseitige Diffusion und die Konstanz, die Shu-Tsu-Chang nach einigen Tagen beobachtet, nur eine scheinbare ist, vorgetäuscht durch die sehr langsame Änderung der Konzentrationen nach langer Zeit. (Es wäre von einigem Interesse, mit den im hiesigen Institut entwickelten Methoden die Konzentrationsverhältnisse in größeren Dimensionen, wie sie bei den Potentialmessungen in Frage kommen, zu untersuchen; bisher waren uns diese Messungen nicht möglich.)

Ein Versuch, die Ergebnisse unserer in VIII angestellten Rechnungen auf die Messungen von Shu-Tsu-Chang anzuwenden, ist natürlich sinnlos; einmal weil bei ihm weit kompliziertere Randbedingungen vorliegen, und zweitens, weil die Konzentrationen des einen Elektrolyten in allen Fällen, die er gemessen hat, viel zu hoch sind, um zu einem Vergleich mit einer unendlichen Verdünnung voraussetzenden Theorie herangezogen werden zu können. Dagegen wäre eine Apparatur, die zur Prüfung unserer Formeln benutzt werden könnte, ohne jede prinzipiellen Schwierigkeiten anzugeben.

Die großen Konzentrationen, die immer benutzt werden mußten, sind auch ein Grund, warum man auf eine zahlenmäßige Übereinstimmung irgendwelcher Messungen mit den Theorien von Planck oder Henderson keinen Wert legen sollte; beide Formeln ergeben ja selbstverständlich Werte von der gleichen Größenordnung, und mehr als eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung sollte man nicht fordern, wenn man z. B. normale Lösungen zu den Messungen verwendet, wie es allgemein geschieht.

Eine zahlenmäßige Prüfung unserer Formeln ist auch deshalb ausgeschlossen, weil in unsere Endformeln noch die Größe ϑ eingeht (vgl. VIII, S. 639), von der wir dortselbst angaben, daß wir gerade aus Potentialmessungen die einzigen Aussagen über ihren Wert gewinnen können. Wir

müßten uns also selbst dann, wenn unseren Randbedingungen entsprechende Messungen vorlägen, mit einer Diskussion der funktionalen Abhängigkeit der Potentialdifferenzen von x und t begnügen; an dieser Stelle wollen wir nur zeigen, daß man alle bisher beobachteten Effekte über die zeitliche Änderung der Potentialdifferenzen durch den Diffusionsvorgang allein, ohne die Annahme irgendwelcher Grenzsichten, qualitativ gut erklären kann.

Die folgenden Erörterungen beziehen sich auf die Versuchsanordnung von Shu-Tsu-Chang, bei der zwei große Vorratsgefäße, die mit den verschiedenen Elektrolyten gefüllt sind, durch ein dünnes Rohr kommunizierten. Die Länge dieser Kapillare, 10 cm, wird von ihm mit der Dicke der Grenzschicht identifiziert.

Wir müssen nun die beiden Fälle: kurze und lange Zeiten, getrennt betrachten. „Kurze Zeiten“ sollen dabei solche sein, bei denen die Konzentration der eindringenden Ionen an den Endstellen der Kapillare noch sehr klein ist. Solange dies angenommen werden kann, ist der Diffusionsvorgang nicht wesentlich von dem mit unseren Randbedingungen verschieden und wir können unsere Formeln anwenden. Die Konzentrationen aller Ionensorten lassen sich demnach in nullter Näherung durch eine ψ -Funktion darstellen, in erster Näherung tritt dazu das Zusatzglied (39) in VIII. Nun haben wir aber bei den Experimenten an ungefärbten Elektrolytlösungen in IX, S. 644 — 646 gerade gezeigt, daß für Zeiten von der Größenordnung einiger Minuten diese ψ -Funktionen recht gut durch einen Geradenzug approximiert werden können: $\psi = -1$ bzw. $\psi = +1$ für große negative und positive Absolutwerte des Arguments, $\psi = c \cdot x$ in dem mittleren Teil. Solange also die dort erwähnte scheinbare Schichtdicke δ_H^* klein gegen δ ($= 10$ cm) ist, wird die Hendersonsche Formel mit geringen Fehlern das richtige Resultat ergeben.

Das gilt allerdings nur, wenn die Abweichungen von der ψ -Funktion noch nicht zu groß sind; sobald diese eine Rolle spielen, treten Zusatzglieder zu der „Hendersonschen“ Potentialdifferenz auf, die von unseren Korrekturen (39) in VIII herkommen. Wir wissen zwar, daß (39) in VIII nur für sehr kurze Zeiten richtig sein kann, wir haben aber auch aus den in IX, S. 649 beschriebenen Messungen an KMnO_4 gesehen, daß die tatsächlichen Abweichungen immer die gleiche Richtung haben, die (39) in VIII angibt, und können daher erwarten, daß auch die Zusatzpotentiale nach (39) in VIII zumindest qualitativ das richtige Ergebnis liefern werden. Rechnet man diese Korrekturglieder aus, so kommt man zu Ausdrücken, deren Vorzeichen je nach dem von ϑ positiv oder negativ sein kann und die in erster Näherung

mit \sqrt{t} wachsen. Bei manchen Elektrolyten wird also eine Zunahme, bei anderen eine Abnahme der Potentialdifferenzen eintreten. Diese beiden Aussagen für „kurze Zeiten“: annähernde Gültigkeit der Hendersonschen Formel und eventuelle Zunahme der Potentialdifferenzen, stimmen mit dem experimentellen Befund überein.

Für „lange Zeiten“, bei denen die Änderung der Konzentration an den Enden des dünnen Rohres schon merklich von Null verschieden ist, können wir ebenfalls Aussagen machen, die sich nur auf ganz allgemeine Eigenschaften der Lösungen von (1) in VIII stützen. Wir wollen allerdings nicht ganz korrekt vorgehen, sondern von der Tatsache Gebrauch machen, daß die auftretenden Ladungen auch für große Zeiten gewiß sehr klein bleiben, so daß man zur Berechnung der Potentialdifferenzen aus der Konzentrationsverteilung ohne großen Fehler die Ausgangsformel von Planck

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{RT}{ze} \frac{\frac{\partial}{\partial x}(U - V)}{U + V}$$

anwenden kann. Dieses $\partial \varphi / \partial x$ ist aber in einem gewissen Bereich, für nicht allzu große Werte von $|x|$, eine monoton abnehmende Funktion von t , wie eine etwas umständliche, aber prinzipiell einfache Rechnung zeigt, in der man nur allgemeine, aus den Differentialgleichungen (1) in VIII ersichtliche Eigenschaften der c und nicht die spezielle Gestalt dieser Funktionen benutzen muß. Allerdings ist auch diese Überlegung eigentlich nicht auf die Anordnung von Shu-Tsu-Chang anwendbar, da wir $c = c(x, t)$ angenommen haben. Eine wesentliche Änderung kann aber die Komplikation, daß c auch von den anderen Raumkoordinaten abhängt, sicher nicht zur Folge haben, und wir können die Behauptung aufrechterhalten, daß zumindest nach einer Zeit, nach der die ganze Kapillare dem erwähnten Bereich angehört, in dem $\partial \varphi / \partial x$ mit der Zeit abnimmt, $\varphi_2 - \varphi_1$ gleichfalls eine monoton abnehmende Funktion der Zeit sein wird.

Eine andere Überlegung führt zu dem gleichen Resultat: es ist klar, daß man, wenn man zur Berechnung der Potentialdifferenzen die Formeln von Planck oder Henderson benutzen will, eigentlich ein mit der Zeit wachsendes δ einzusetzen hätte. Da in ihre Endformeln δ aber nicht mehr eingeht, wird man solange nichts davon merken, als die „Dicke der Grenzschicht“ kleiner ist als die Länge der Kapillaren. Sobald jedoch die Konzentration an den Rohrenden merklich verändert ist, mißt man einfach nicht mehr die Potentialdifferenz zwischen den „Endflächen der Schicht“,

sondern an zwei Stellen im Innern, deren fester Abstand X wegen der Zunahme von δ ein abnehmender Bruchteil der gesamten Schichtdicke ist.

Für den vereinfachten Fall, daß c nur von x abhängt und keine Randbedingungen im Endlichen vorgeschrieben sind, können wir noch eine Aussage über die Zeitabhängigkeit machen. Da alle Formeln für die Potentialdifferenzen der Größenordnung nach gleiche Resultate liefern, wird offenbar die Änderung der Schichtdicke das entscheidende Moment sein und nicht die Änderung des Konzentrationsverlaufes in der Schicht. Wir benutzen deshalb die einfachste Formel, das ist unsere Gleichung (18) in VIII, die wir mit den Planckschen Ansätzen als konsequente erste Näherung erhielten. Sie wäre also in der Form

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{X}{\delta} \cdot \frac{RT}{ze} \log \frac{U_0 + V'_0}{U'_0 + V_0}$$

anzuwenden. Leider kann man auch δ nicht genau angeben, da nicht nur die bei den Experimenten von Shu-Tsu-Chang vorliegenden Randbedingungen, sondern sogar der Diffusionsverlauf für die idealisierten Randbedingungen nicht exakt bekannt sind. Immerhin läßt sich behaupten, daß die Zunahme von δ langsamer erfolgen wird als sie den in der Theorie vorausgesetzten Randbedingungen im Unendlichen entspricht, denn die Ionen treten ja aus der Kapillare in ein weites Gefäß ein. Approximieren wir noch einmal den Konzentrationsverlauf durch eine ψ -Funktion und definieren ein δ im Sinne von Frank (vgl. VIII, S. 8), so wächst die Dicke der Grenzschicht für die Randbedingungen im Unendlichen mit $\sqrt{\text{const} + \log Dt} \cdot \sqrt{Dt}$ oder ungefähr \sqrt{Dt} , die Zunahme der tatsächlichen „Grenzschicht“ müßte also wesentlich langsamer erfolgen.

Bei Shu-Tsu-Chang beginnt die Abnahme nach längstens zwei Tagen; nehmen wir an, daß zu dieser Zeit die Grenzschicht gerade die Kapillarenden erreicht hat, so läßt sich die zu erwartende minimale Potentialdifferenz zu einem späteren Zeitpunkt angeben. In Fig. 1 entspricht die ausgezogene Kurve diesen Minimalwerten, die Kreise und Kreuze einigen von Shu-Tsu-Chang gemessenen Werten, bezogen auf die gleichen Beträge zu

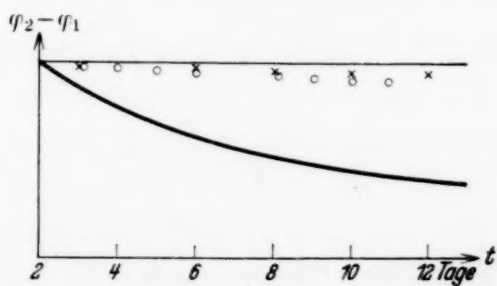


Fig. 1.

$t = 0$. Die experimentellen Kurven verlaufen sämtlich viel höher als die theoretischen Grenzkurven, wie es zu erwarten war. Vielleicht sollte allerdings die Grenzkurve nicht so rasch abfallen, denn es ist möglich, daß der

Anfangspunkt mit zwei Tagen zu früh gewählt war und unsere Formel erst in einem späteren Zeitpunkt angewendet werden dürfte; dann lägen die Meßwerte nicht mehr so weit entfernt von der Kurve. Doch ist dies ohne jede Bedeutung, da wir ja nicht eine Übereinstimmung mit den Messungen erzielen, sondern eine rein qualitative Deutung der Zeitabhängigkeit geben wollen.

Man kann also ohne jede speziellen Annahmen über den Anfangs- und Endzustand einer fiktiven „Grenzschicht“ durch den Vorgang der gegenseitigen Diffusion alle Beobachtungen über die zeitliche Änderung der Potentialdifferenzen qualitativ gut erklären. Da ferner unsere Experimente gezeigt haben, daß eine derartige Grenzschicht wenigstens unter normalen Verhältnissen nie ausgebildet wird, und die Rechnungen ergeben, daß weder die Plancksche, noch die Hendersonsche Formel Anspruch auf Exaktheit haben, selbst wenn eine Grenzschicht existiert, daß sie aber nicht sehr verschiedene Ergebnisse liefern, wird es empfehlenswert sein, in der Praxis die am bequemsten zu handhabende Formel zu benutzen, das ist unsere Gleichung (18) in VIII.

Prag, im Juli 1934.

Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten.

Von **R. Deaglio** in Turin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1934.)

Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Temperaturkoeffizienten in dünnen anomal leitenden Metallschichten stimmt mit den Schlüssen von W. Biltz überein.

Durch die Bearbeitung vieler experimenteller Zahlenwerte kam W. Biltz¹⁾ zu dem Schluß, daß der Temperaturkoeffizient $\alpha = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dT}$ als eindeutige Funktion der spezifischen Leitfähigkeit κ berücksichtigt werden muß.

W. Biltz faßt dieses Ergebnis in einer graphischen Darstellung zusammen, welche die Beziehung zwischen dem Koeffizienten α und der Leitfähigkeit κ von $\kappa = \infty$ (Supraleitern) bis zu $\kappa = 0,1 \cdot 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Steinsalzkristalle) zeigt: der Temperaturkoeffizient nimmt in diesem Bereich von $\alpha = -\infty$ bis $\alpha = +1$ zu.

Dünne Metallschichten, wie man sie z. B. durch kathodische Zerstäubung erzeugen kann, bieten uns eine interessante Möglichkeit, das wichtige Ergebnis von Biltz zu bestätigen, indem solche dünnen Metallschichten eine spezifische Leitfähigkeit haben, welche von $\kappa =$ etwa 10^{-6} bis zu κ etwa $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mit abnehmender Dicke allmählich herabsinkt. Ein so starker Mangel an Leitfähigkeit ist nach Perucca²⁾ eine normale Eigenschaft der dünnen normalen Metallschichten und erlaubt uns, den Zusammenhang zwischen α und κ an einem einzigen Stoff zu versuchen.

Einige Zahlenwerte des Temperaturkoeffizienten dünner Metallschichten sind schon in der Literatur auffindbar und stützen schon die Vermutung, daß der Temperaturkoeffizient bei den dünnsten Metallschichten den größten (und anomalen, d. h. $\alpha > 0$) Wert erreicht. Systematische Bestimmungen von α mit zunehmender Dicke fehlen aber noch. Ich habe deshalb an kathodisch zerstäubten Goldschichten solche systematischen Bestimmungen ausgeführt, welche in der Tat einen glücklichen Erfolg hatten.

¹⁾ W. Biltz, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 306, 1924. — ²⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930.

Die experimentelle Apparatur erlaubte, sehr dünne Goldschichten durch kathodische Zerstäubung auf der inneren Oberfläche eines kurzen und breiten zylindrischen Glasrohres zu erzeugen. Die Schichten hatten also eine ringförmige Gestalt von 5 mm Höhe und 28,5 mm Durchmesser. Die Messungen sind „in situ“ ausgeführt, d. h. in demselben Gefäß und Vakuum, in welchem man die kathodische Zerstäubung erzeugte.

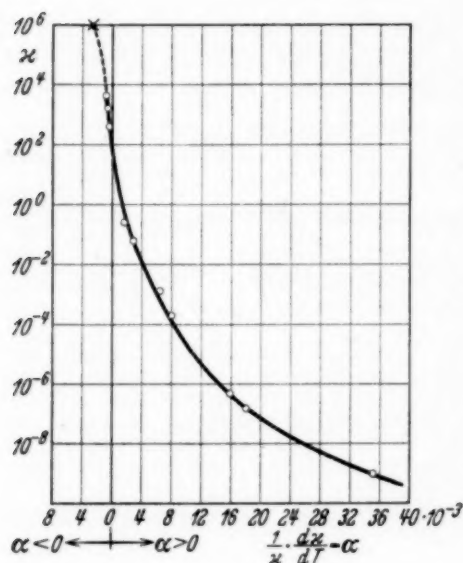


Fig. 1.

Da die gemessenen Widerstände sich zwischen etwa 10^{13} und etwa $10^0 \Omega$ ordneten, mußte ich mit zunehmender Dicke der Schicht die Widerstände nach und nach durch eine elektrometrische, durch eine galvanometrische oder endlich durch die Brückenmethode bestimmen. Der Temperaturkoeffizient ist durch Messungen des Widerstandes bei -40°C und $+40^\circ \text{C}$ hergeleitet; in der Tat sind die Widerstandsveränderungen mit der Temperatur in diesem Bereich umkehrbar¹⁾.

Die Temperatur der Schicht wurde durch ein Thermoelement bestimmt; die Hauptlötstelle dieses Thermoelements war auf einer Elektrode der Goldschicht angelötet. Die Temperatur der Schicht konnte mit einem Fehler von etwa $0,5^\circ \text{C}$, der Widerstand mit einem maximalen Fehler von etwa 1% bestimmt werden.

Fig. 1 faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Auf der Abszissenachse habe ich die mittleren Temperaturkoeffizienten

$$\alpha = \frac{\kappa_{+40^\circ} - \kappa_{-40^\circ}}{\frac{\kappa_{+40^\circ} + \kappa_{-40^\circ}}{2} \cdot 80},$$

auf der Ordinatenachse jene Werte dargestellt, welche der mittleren spezifischen Leitfähigkeit proportional sind und welche ich aus der Hypothese hergeleitet habe, daß die Dicke der Schicht zu der Zeitdauer der kathodischen Zerstäubung proportional ist. Das kann als richtig angenommen werden²⁾, da die Zerstäubungsbedingungen immer unverändert blieben.

¹⁾ Siehe z. B. F. Joliot, Ann. d. Phys. **15**, 418, 1931. — ²⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930.

Ich konnte sogar durch eine indirekte Schätzung der Dicke der Schichten die vermuteten Werte der wirklichen mittleren spezifischen Leitfähigkeit auf die Ordinatenachse bringen. Man muß aber bemerken, daß diese Werte um einen Koeffizienten 10 bis 10^2 unrichtig sein können.

Andererseits ist z. B. auch die Abhängigkeit des α von der Natur der Schichtunterlage unbekannt.

Man muß deshalb keine Strenge Übereinstimmung zwischen den Kurven von Biltz und der Fig. 1 fordern. Der ganz ähnliche Verlauf beider Kurven erlaubt aber schon den folgenden Schluß:

Die aus den Versuchen dieser Arbeit sich ergebende Beziehung zwischen α und κ in dünnen Goldschichten stimmt, soweit man dies verlangen kann, mit der von W. Biltz gefundenen überein.

Torino, Laboratorio di Fisica Sperimentale del R. Istituto Superiore di Ingegneria, 4. August 1934.

Die Konduktanz dünner Metallschichten und die oberflächliche Leitfähigkeit der Metalle.

Von **E. Perucca** in Turin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1934.)

Es werden die Resultate und Hypothesen verschiedener Verfasser über die anomale Leitfähigkeit dünner Metallschichten besprochen. — Die Einwände gegen die Peruccasche Hypothese einer nichtleitenden oberflächlichen Schicht aus normalem Metall werden abgelehnt und verschiedene neue Erfahrungstatsachen beigebracht, die diese Hypothese stützen.

1. Die Hypothese der oberflächlichen nichtleitenden Schicht aus normalem Metall (Perucca). Die Ergebnisse meiner Versuche¹⁾ und der Arbeiten anderer Physiker führten mich zu dem Schlusse²⁾, daß die experimentellen Tatsachen mit der Körnertheorie der anomalen Leitfähigkeit dünner Metallschichten nicht im Einklang stehen; d. h. man kann diese anomale Leitfähigkeit, welche sich als ein Mangel an Leitfähigkeit äußert, nicht einer körnigen Struktur der dünnen Metallschichten zuschreiben.

Die Frage nach der Ursache solcher anomalen Leitfähigkeit bietet ein großes Interesse, zumal diese Erscheinung in engem Zusammenhang mit ähnlich anomalen Eigenschaften der dünnen Metallschichten (Reflexionsvermögen, Durchlässigkeit, Hall-Effekt, magnetische Eigenschaften usw.) steht.

Meiner Meinung nach könnte man die bekannten Erfahrungstatsachen durch die folgende neue Hypothese gut erklären: Metallschichten, welche eine Dicke besitzen, die nicht unmittelbar bestimmbar, die jedoch vermutlich polyatomisch ist, sind nichtleitend, d. h. enthalten keine Leitungselektronen; die Konzentration der Leitungselektronen ist in dieser ganz oberflächlichen und dünnen Metallschicht Null und wächst fortwährend, bis sie im Innern des Metalls in einem Abstand von etwa einigen $m\mu$ von der Oberfläche den Normalwert erreicht, welcher sich auf das massive Metall bezieht und die normale Leitfähigkeit des Metalles bestimmt. Nach meiner Ansicht ist der Mangel an Konduktanz der dünnen Metallschichten nicht einer etwaigen zufälligen anomalen Struktur zuzuschreiben (z. B. amorphe oder kolloidale Struktur des zerstäubten Metalles, starke Okklusion der

¹⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930. —

²⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 268, 271, 1930.

beigemischten vorhandenen Gase, Bildung hypothetischer Verbindungen des Metalles mit diesen Gasen oder mit der Unterlage).

Ein solcher Mangel an Konduktanz ist vielmehr auf eine allgemeine Eigenschaft zurückzuführen, welche übrigens von irgendeiner Theorie der metallischen Leitfähigkeit angenommen werden kann. Die Leitungselektronen werden also hauptsächlich von den Atomen geliefert, die so tief im Metall liegen, daß sie nicht mehr eine empfindliche Störung infolge der benachbarten Metalloberfläche erleiden.

2. *Die Hypothese der amorphen Metallphase.* — *Unterschied zwischen den beiden Hypothesen.* Im Verfolg meiner Arbeiten sind zahlreiche andere über die Leitfähigkeit dünner Metallschichten veröffentlicht worden. In vielen unter diesen wird nunmehr der Standpunkt eingenommen, daß die beobachteten Anomalien nicht einer Körnerstruktur der zerstäubten oder verdampften Schicht zugeschrieben werden können.

Doch haben die meisten Verfasser¹⁾ vorgezogen, eine amorphe Struktur als Ursache der beobachteten Anomalien anzusehen. Der Unterschied zwischen dieser Hypothese und der meinigen ist sehr wesentlich.

Nach der Hypothese dieser Verfasser stellen die Anomalien der Metallschichten einfach ein Symptom dar, welches uns darauf aufmerksam macht, daß die Schicht wegen der besonderen Bedingungen der Ausbildung oder der Aufbewahrung ganz oder teilweise eine amorphe oder kolloidale²⁾ Phase enthält. Dagegen zeigt nach meiner Ansicht ein Metall, auch in der normalen, idealen, monokristallinen Struktur, eine oberflächliche Leitfähigkeit, welche bei weitem geringer ist, als die normale und in der alleräußersten Oberflächenschicht bis Null herabsinken kann.

Ich glaube, daß eine Revision des Problems heute möglich ist, und daß verschiedene neue Resultate meine Hypothese stützen. Indessen sind vor allem drei Bemerkungen angebracht (§§ 3, 4, 5).

3. *Eine Kritik der Peruccaschen Hypothese.* W. Reinders und L. Hamburger³⁾ finden, daß auch Schichten von 2 bis 3 Atomen Dicke aus Wolfram, und sogar mit einer mittleren Dicke von 1 Atom eine Konduktanz zeigen. Aus den Zahlenangaben dieser Verfasser leitet man sogleich ab, daß die beobachtete Leitfähigkeit in diesen Schichten nur ein

¹⁾ W. Reinders u. L. Hamburger, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas 50, 441, 475, 1931; G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. 9, 393, 1931; Inaug. Dissertation, Berlin 1931; J. Kramer, Ann. d. Phys. 19, 37, 1934. — ²⁾ C. T. Lane, Phys. Rev. 45, 733, 1934. — ³⁾ W. Reinders u. L. Hamburger, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas 50, 463, 467, 1931.

Hundertmillionstel (10^{-8}) des Normalwertes erreicht. Sie schließen daraus, daß also die Hypothese von Perucca „einer nichtleitenden Oberflächenschicht in der Dicke von mehreren Atomen“ nicht richtig sein kann.

Wir müssen uns nun vor allem darüber klar werden, daß die Grundlage meiner Hypothese gar nicht darin besteht, daß die nichtleitende oberflächliche Schicht eine polyatomische Dicke haben müsse.

Irgendeine Kurve der Fig. 2 in meiner Arbeit¹⁾ liefert die Konduktanz $c = 1/w$ (wo w der Widerstand ist) als Funktion der Dicke s der Schicht, oder besser als Funktion eines Parameters s , welchen man als proportional zur Menge des niedergeschlagenen Metalls annimmt, und welcher bei meinen Versuchen die Zeitdauer der Zerstäubung war.

Eine von solchen Kurven, die nunmehr auch von anderen Forschern aufgefunden worden sind, gestattet es, die (spezifische) Leitfähigkeit κ zu erzielen. In der Tat ist κ proportional zu $\frac{dc}{ds}$. Man kann für unsere Zwecke $\kappa = \frac{dc}{ds}$ setzen.

Die Leitfähigkeit κ ergibt sich als eine Funktion des Abstandes s ²⁾ von der Metalloberfläche; diese Funktion hat den in Fig. 1 angegebenen Verlauf. Das Metall zeigt also eine anomale (d. h. mangelhafte) Konduktanz auf einer oberflächlichen Dicke s_1 , welche der Strecke OS_1 entspricht. Diese Anomalie geht bis zum praktisch vollständigen Mangel an Leitfähigkeit auf einer alleräußersten Schicht von Dicke s_0 , welche der Strecke OS_0 entspricht.

Aus den von anderen Verfassern vorgenommenen Bestimmungen glaube ich schließen zu können, daß die Dicke s_0 im Gold und im Platin (und auch im Silber) einigen Atomdurchmessern entspricht. Die Dicke s_1 müßte im Gold mehr als das Zehnfache von s_0 betragen.

Nach Reinders und Hamburger³⁾ haben die Wolframschichten eine meßbare Leitfähigkeit (weniger als das 10^{-8} fache der normalen), wenn $s_0 = OS_0$ nur etwas mehr als einer einzigen atomischen Schicht entspricht, aber erst wenn $s_1 = OS_1$ mehr als zehn Atomschichten erreicht, nimmt die Leitfähigkeit ihren Normalwert an.

¹⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930. —

²⁾ s zeigt sowohl die Dicke des Häutchens, als auch den Abstand einer unendlich dünnen Schicht eines solchen Häutchens von der Oberfläche. Diese Tatsache kann keine Fehler verursachen und folgt daraus, daß der Ursprung der Abzissen in Fig. 1 in der Oberfläche des Metalls liegt. — ³⁾ W. Reinders u. L. Hamburger, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **50**, 475, 1931.

Dies bedeutet, daß im Punkte S_0 die Ordinate der Kurve (Fig. 1) nicht ganz gleich Null ist; doch ist sie nur das 10^{-8} fache der Ordinate im Punkte S_1 .

Daraus muß man schließen, daß auch das Wolfram die nach meiner Hypothese schlechtleitende oberflächliche Metallschicht besitzt; diese Metallschicht, wenn auch von einer monoatomaren Dicke, ist jedoch nicht völlig nichtleitend; sie hat noch eine Leitfähigkeit, welche nur das 10^{-8} fache des Normalwertes erreicht.

4. Ein zu einfacher Versuch einer Theorie der anormalen Leitfähigkeit. Nach L. Tisza¹⁾ hat die anomale Konduktanz der dünnen Schichten sehr einfach ihren Ursprung darin, daß die mittlere freie Weglänge λ' der

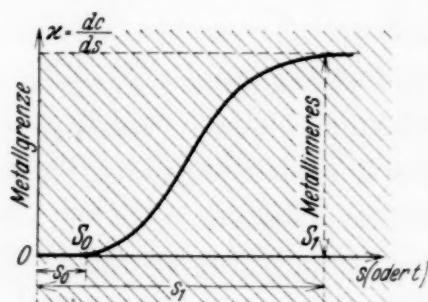


Fig. 1.

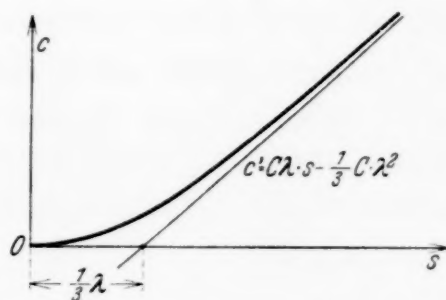


Fig. 2.

Leitungselektronen eine Funktion der Dicke s der Schicht sei. Wenn λ die normale mittlere freie Weglänge der Elektronen bezeichnet, so ist in dünnen Schichten $\lambda' < \lambda$, und zwar:

$$\lambda' = \lambda \cdot \frac{s}{s + \alpha},$$

wo α ein Koeffizient ist, welcher nach Tisza ungefähr den Wert $\frac{1}{3}$ hat (hier muß ein Druckfehler vorliegen; ich glaube, daß es $\alpha = \frac{1}{3} \lambda$ sein muß).

Nun ist die Konduktanz c proportional zu λ' und zu s ; man hat also:

$$c = C \cdot \lambda \cdot \frac{s^2}{s + \frac{1}{3} \lambda}, \quad (1)$$

wo λ und C gegenüber s konstant sind. Daher wäre die Kurve $c = c(s)$ eine Hyperbel (Fig. 2), welche durch den Ursprung O geht, wo die Abszissenachse sie tangiert, und die Gerade

$$c' = C \cdot \lambda \cdot s - \frac{1}{3} C \cdot \lambda^2 \quad (2)$$

eine ihrer Asymptoten ist.

¹⁾ L. Tisza, Naturwissensch. 19, 86, 1931.

Die Theorie von Tisza stützt sich zwar auf die modernen Anschauungen über die metallische Leitfähigkeit, aber sie ist nicht im Grunde verschieden von einer alten Theorie von J. J. Thomson¹⁾. Die Tiszasche Theorie, wie schon die von Thomson, kann nicht als an sich allein befriedigend angesehen werden; die experimentelle Zunahme der Konduktanz mit der Dicke ist bei weitem stärker als die Zunahme, welche nach diesen Theorien zu erwarten ist. Dies geht schon deutlich aus den Kurven von Fig. 2 und 3 meiner früheren Arbeit²⁾ hervor; nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von R. Deaglio muß man annehmen, daß bis nicht zu großen Dicken der Schichten eine exponentielle Formel von der Art:

$$c' = k_1 \cdot e^{h \cdot s^2} - k_2 \quad (3)$$

als befriedigend zu betrachten ist.

Ich bemerke hierzu, daß neuerlich auch A. Jagersberger³⁾ zu dem Schlusse gelangt ist, die anomale Konduktanz dünner Metallschichten lasse sich nicht allein durch eine Abnahme der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen mit abnehmender Dicke erklären.

Hier ist endlich die Bemerkung am Platze, daß eine zu große Anzahl von Physikern noch nicht davon überzeugt ist, daß ein großer Vorteil in unserem Problem erreicht wird, wenn man die Konduktanz c oder die Leitfähigkeit $\kappa = dc/ds$ als Funktion des Parameters s in Betracht zieht. Man besteht mit einer besseren Zielen würdigen Beharrlichkeit darauf, graphische Darstellungen zu liefern, wobei der Widerstand w oder der mittlere spezifische Widerstand $\varrho = w/s$ (ϱ ist in der Tat eine Funktion von s) als Funktion der Dicke s betrachtet wird. Man erhält auf diese Weise Kurven, welche besonders geeignet sind, in der Nähe eines Unendlichkeitspunktes, gerade die wichtigsten Einzelheiten zu verbergen.

5. *Die Umwandlungstemperatur Θ von J. Kramer.* Im wesentlichen kann man sagen, die Grundstütze der Hypothese einer amorphen Metallphase bestehe darin, daß dünne Metallschichten starke irreversible Veränderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur zeigen. Diese Veränderungen sind gar nicht einfach; trotzdem hat J. Kramer⁴⁾ eine kritische Temperatur der Umwandlung von der amorphen in die normale kristallisierte Metallphase eingeführt.

¹⁾ J. J. Thomson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **11**, 120, 1901. —

²⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930. — ³⁾ A. Jagersberger, ZS. f. Phys. **87**, 513, 1934. — ⁴⁾ J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 45, 1934.

Diese Umwandlungstemperatur Θ würde einen charakteristischen Wert für jedes Metall, z. B. 150° K (Kelvin-Grade) bei Cadmium, 210° K bei Wolfram, 510° K bei Platin, 80° K bei Gold, nur 52° K bei Silber haben.

Wenn ich die Meinung von J. Kramer recht verstanden habe, so müßte sich jedes Metall bei Temperaturen, welche höher als die kritischen sind, ausschließlich in der normal leitenden kristallisierten Metallphase befinden.

Wir können nun einige Beweisgründe (§§ 6, 7, 8) darlegen, welche aus neu ausgeführten Versuchen hervorgehen, und welche meine Hypothese einer oberflächlichen normal kristallisierten, aber nichtleitenden (oder mindestens schlechtleitenden) Metallschicht bestätigen.

6. *Die kritische Umwandlungstemperatur Θ und die experimentellen Tatsachen.* Die Übereinstimmung zwischen den Schlüssen von J. Kramer und den experimentellen Tatsachen können nicht als vollständig befriedigend berücksichtigt werden, insoweit als Kramer durch eine amorphe Metallphase und eine kritische Umwandlungstemperatur *alle* Anomalien der Leitfähigkeit zu erklären sucht.

Wir müssen in der Tat die folgenden Bemerkungen beachten:

a) Ich habe doch die Leitungsanomalien in dünnen Goldschichten gefunden, wenn auch diese Goldschichten durch Kathodenzerstäubung oder durch Verdampfung auf Unterlagen erhalten waren, welche sich auf Zimmertemperatur (etwa 300° K) befanden. Ich habe sogar anomal leitende Schichten aus Gold auf Unterlagen erhalten, welche eine Temperatur bis etwa 475° K hatten. Bei diesen Temperaturen muß man nach Kramer immer und allein normal leitende Metallniederschläge bekommen.

Wir sind also zum Schlusse gezwungen, daß wir die anomalen Leitfähigkeiten solcher Goldschichten nicht der amorphen Metallphase zuschreiben können.

b) Dieselbe Bemerkung gilt auch für das Silber, welches nach Kramer die kritische Umwandlungstemperatur $\Theta = 52^{\circ}$ K haben muß. Die Messungen von L. Hamburger und W. Reinders¹⁾ über Silberschichten, welche auf Unterlagen bei Zimmertemperatur durch Verdampfung erhalten waren, zeigen doch immer dieselben Leitungsanomalien.

c) Noch bedeutungsvoller ist der Fall des Wolframs, bei welchem die Umwandlungstemperatur nach Kramer $\Theta = 210^{\circ}$ K erreichen muß.

¹⁾ L. Hamburger u. W. Reinders, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas 50, 448, 1931.

Ich habe jedoch keine Messung, weder bei Wolframschichten noch bei Silberschichten, ausgeführt, da diese Metalle zu leicht chemische Reaktionen mit Restgasen erzeugen können.

Man kann aber einige sehr interessante Zahlenwerte über Wolfram noch in der Arbeit von L. Hamburger und W. Reinders¹⁾ finden. Sie haben dünne Schichten aus Wolfram auf einer Unterlage erzeugt, welche die Temperatur von etwa 90° K hatte. Man kann die Konduktanz $c = c(s)$ einer solchen Schicht von den Zahlenwerten dieser Verfasser ableiten.

Man erhält eine Kurve, welche denselben Verlauf hat, den ich³⁾ bei Gold- und Platinschichten gefunden habe. Die Konduktanz c nimmt von 10^{-8} bis zu 10^{-3} des normalen Wertes zu, wenn die Dicke s von etwa 1 m μ bis zu etwa 2 m μ wächst.

Nach Kramer, sowie auch nach L. Hamburger und W. Reinders, besteht eine solche Wolframschicht aus der amorphen Metallphase. Dieselben Verfasser²⁾ haben auch Wolframkondensate auf einer Unterlage erzeugt, die die Zimmertemperatur von etwa 300° K hatte, also eine Temperatur, welche viel höher war, als die kritische Umwandlungstemperatur von Kramer (210° K bei Wolfram). Indes haben Hamburger und Reinders bei Schichten aus solchen Kondensaten eine Konduktanz beobachtet, welche nur einen Wert von 10^{-9} (bei der Dicke von etwa 0,5 m μ) bis zu 10^{-7} (bei der Dicke $s = 1,35$ m μ) des normalen Wertes erreicht; solche Wolframschichten zeigen also noch eine ganz anomale Leitfähigkeit.

Überdies hat die Funktion $c = c(s)$ in diesem Falle noch denselben Verlauf wie bei meinen Gold- und Platinschichten; man muß also die Gültigkeit einer Körnertheorie der anomalen Leitung auch in Wolframschichten bei 300° K ausschließen, d. h. auch bei Schichten, welche nach Kramer eine normale kristallisierte Struktur besitzen.

Endlich sind die Veränderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur zwischen 90 und 300° K bei Wolframschichten wesentlich reversibel. Wenn wir also eine Umwandlungstemperatur des Wolframs annehmen wollen, so dürfen wir eine solche Temperatur nicht zwischen 90 und 300° K feststellen.

Diese umkehrbaren Veränderungen erlauben vielmehr einen mittleren Temperaturkoeffizienten der Konduktanz dünner Wolframschichten zwischen 90 und 300° K herzuleiten; und dieser Koeffizient stimmt, soweit man dies verlangen kann, mit den kürzlich erhaltenen Ergebnissen von R. Deaglio³⁾ bei Goldschichten überein.

¹⁾ L. Hamburger u. W. Reinders, *Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **50**, 463, 464, 1931. — ²⁾ E. Perucca, *Ann. d. Phys.* **4**, 252, 1930; *N. Cim.* **7**, 50, 1930. — ³⁾ R. Deaglio, *ZS. f. Phys.* **91**, 657, 1934.

d) J. Kramer hat die kritischen Umwandlungstemperaturen von Gold, Silber, Wolfram, nicht durch direkte experimentelle Messungen bestimmt, sondern durch theoretische Betrachtungen hergeleitet. Darf man hoffen, daß die Nichtübereinstimmung zwischen den in a), b), c) dargelegten Tatsachen und der Hypothese einer amorphen Metallphase beseitigt wird, wenn wir die theoretischen Betrachtungen von Kramer passend abändern und demnach neue Umwandlungstemperaturen bei Gold, Silber, Wolfram finden?

Ich glaube, daß dies nicht möglich ist, indem die Kramerschen Schlußfolgerungen nicht mit den Erfahrungstatsachen übereinstimmen, auch nicht bei Cadmium, obwohl Kramer die Umwandlungstemperatur dieses Metalles ($\Theta = 150^\circ \text{K}$) durch direkte Messungen bestimmt hat. D. Roller und D. Wooldridge¹⁾ verdampfen im Vakuum dünne Schichten aus Cadmium; die Dicke solcher Schichten wird durch diese Verdampfung herabgesetzt. Nun finden diese Verfasser dieselben Anomalien der elektrischen Leitung.

Wollen wir annehmen, daß genügend dünne, warme Cadmiumschichten eine neue Umwandlung erleiden, welche die normale kristallinische Struktur wieder in die amorphe Struktur zurückbildet.

Ich ziehe vor, zum Schluß zu kommen, daß die Kramersche Hypothese einer amorphen Metallphase nicht alle Erscheinungen der anomalen Leitfähigkeit bei dünnen Metallschichten erklären kann.

7. *Die Kristallstruktur dünner Metallschichten.* Die Beugung der Elektronen bei Reflexion oder bei Brechung durch dünne Schichten hat sofort die Vermutung aufkommen lassen, daß sie neue und tiefere Kenntnisse über die oberflächlichen Eigenschaften der Körper ergeben könnte. Das war nur z. T. durch die Tatsachen bestätigt, indem z. B. die Ergebnisse zahlreicher Forscher²⁾ über das Vorhandensein einer oberflächlichen amorphen Schicht auf den polierten Metallen (Beilby's *layer*) gar nicht in gutem Einklang standen. Doch hatte man schon allgemein festgestellt, daß dünne Metallfolien eine Kristallstruktur besitzen³⁾. Diese Kristall-

¹⁾ D. Roller u. D. Wooldridge, Phys. Rev. **45**, 119, 1934. —

²⁾ F. Kirchner, Nature **129**, 545, 1932; R. C. French, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 637, 1933; L. H. Germer, Phys. Rev. **43**, 724, 1933; J. A. Darbyshire u. K. R. Dixit, Phil. Mag. **16**, 961, 1933; H. Raether, Naturwissensch. **21**, 547, 1933. — ³⁾ F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932; G. P. Thomson, N. Stuart u. C. A. Murison, Proc. Phys. Soc. **45**, 381, 1933; M. I. Gen. I. Zelmanoff u. A. I. Schalnikoff, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 825, 1933; H. Lassen, Phys. ZS. **35**, 172, 1934.

struktur kann manchmal orientiert sein; sie ist aber nicht wesentlich verschieden von der charakteristischen Kristallstruktur des massiven Metalles.

Die ganz neuen Resultate von G. I. Finch, A. G. Quarrel, I. S. Roebuck¹⁾ erlauben uns die Hypothese der von Beilby angenommenen oberflächlichen amorphen Schicht als endgültig bestätigt zu berücksichtigen; sie beweisen außerdem, daß man heute eine ganz sichere und vollkommene Experimentaltechnik der Elektronenbeugung erreichen kann. Diese Technik kann uns nunmehr sichere Auskünfte über die Kristallstruktur von dünnen auf eine amorphe oder kristallinische Unterlage niedergeschlagenen Schichten geben; sie kann uns auch über die etwaigen Umwandlungen in der Schicht, wie z. B. von der amorphen zur kristallinen Struktur, belehren. Die so erhaltenen Ergebnisse dieser Verfasser haben also eine sehr große Bedeutung.

Nun hat G. I. Finch mir freundlichst geschrieben, daß auch er Messungen über die Leitfähigkeit dünner Metallschichten ausgeführt hat; und daß er zu dem Schluß gelangt ist, im Einklang mit meiner Meinung sei die anomale Leitfähigkeit dieser Schichten eine normale Eigenschaft, die er bei allen von ihm geprüften, genügend dünnen kristallisierten Metallschichten gefunden hat.

8. *Anomale Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit.* Nach G. Braunsfurth und J. Kramer²⁾ müßte ein anomaler Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (d. h. die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur zu) ein Anhaltspunkt dafür sein, daß die Schicht die amorphe Metallphase enthält.

Die Ergebnisse von R. Deaglio³⁾ über den Zusammenhang zwischen Temperaturkoeffizient und Leitfähigkeit bei Goldschichten beweisen erschöpfend (so scheint mir), daß das Vorhandensein eines anomalen Temperaturkoeffizienten die notwendige Folge der schwachen Leitfähigkeit der dünnen Metallschichten ist, wenn sie auch eine normal kristallisierte Struktur besitzen.

9. *Schlußfolgerung.* Ich glaube also, daß die Gesamtheit der bekannten Erfahrungstatsachen den folgenden Schluß stützt:

Besondere Bedingungen, die gar nicht die geeignetsten sind, um das einfachste Bild der Erscheinungen zu ergeben, können metallische Nieder-

¹⁾ G. I. Finch, A. G. Quarrel u. I. S. Roebuck, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 676, 1934. — ²⁾ G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 393, 1931; Inaug. Dissertation, Berlin 1931; J. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934.

³⁾ R. Deaglio, a. a. O.

schläge erzeugen, welche eine amorphe oder eine „kolloidale“ Struktur haben, oder eine große Menge adsorbierter Gase besitzen, oder auch unerwartete Verbindungen [wie das Platinoxid; G. P. Thomson, N. Stuart, C. A. Murison¹⁾] enthalten²⁾.

Zu den Eigenschaften dieser anomalen Schichten gehören auch viele der anomalen Leitungseigenschaften, besonders diejenigen nichtumkehrbaren Veränderungen der Konduktanz mit der Temperatur, welche mit der Verwandlung der amorphen Struktur in die normal kristallisierte einhergehen, die J. Kramer beobachtet hat.

Man muß jedoch vor allem schließen, daß auch *normal* kristallisierte, dünne Metallschichten eine anomale Konduktanz aufweisen, welche die von mir³⁾ festgestellten Eigenschaften besitzt.

Also muß man die folgende Hypothese als bestätigt betrachten, nämlich:

Ein Metall sei normal durch eine dünne oberflächliche Metallschicht abgeschlossen, in welcher allmählich die Leitfähigkeit von einem dem äußeren Teile der Schicht entsprechenden Werte bis zu einem dem inneren Teil der Schicht entsprechenden Werte wächst. Die äußere Leitfähigkeit ist Null oder jedenfalls nur ein ganz kleiner Bruchteil (z. B. 10^{-8}) der normalen Leitfähigkeit; die innere Leitfähigkeit der Schicht dagegen stimmt mit der normalen Leitfähigkeit des massiven Metalls überein.

Torino, Laboratorio di Fisica Sperimentale del R. Istituto Superiore di Ingegneria, 8. August 1934.

¹⁾ G. P. Thomson, N. Stuart u. C. A. Murison, Proc. Phys. Soc. **45**, 381, 1933. — ²⁾ Z. B. habe ich auch schöne blaue Niederschläge aus Gold erhalten, und bei solchen Schichten, welche vermutlich eine nicht normale Struktur besitzen, habe ich dieselben Haupteigenschaften gefunden, wie sie Th. Dreisch und E. Rütten (ZS. f. Phys. **60**, 69, 1930) beobachteten. Die von mir veröffentlichten Angaben beziehen sich niemals auf solche blaue Goldschichten, sondern immer auf Goldschichten, welche eine schöne klar-grüne Farbe zeigten, sobald sie bei Brechung sichtbar wurden. — ³⁾ E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930; N. Cim. **7**, 50, 1930.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft, Berlin.)

Messung der Schallgeschwindigkeit in anisotropen Medien, insbesondere in Quarz mittels piezoelektrischer Erregung.

Von **R. Bechmann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die Schallgeschwindigkeiten in anisotropen, unendlich ausgedehnten piezoelektrischen Medien bestimmbar sind durch Messung der Eigenschwingungen piezoelektrisch angeregter Platten. Im allgemeinen treten bei anisotropen Medien drei verschiedene Schallgeschwindigkeiten auf, deren Werte jeweils von der Fortpflanzungsrichtung abhängen. Speziell in Quarz werden die Schallgeschwindigkeiten für verschiedene Richtungen aus den Eigenschwingungen geeignet orientierter Platten gemessen, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ergibt.

In einem unendlich ausgedehnten isotropen Medium gibt es unabhängig von der Richtung der Fortpflanzung zwei Arten von elastischen Wellen: longitudinale Wellen, die mit einer Dilatation, transversale Wellen, die mit einer Rotation verbunden sind. In anisotropen Medien tritt demgegenüber eine Komplikation ein, deren Charakter für longitudinale und transversale Wellen verschieden ist. Bei longitudinalen Wellen, bei denen die Verschiebung in die Richtung der Ausbreitung fällt, besteht die Komplikation darin, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Richtung abhängt. Bei transversalen Wellen dagegen tritt eine weitere Mannigfaltigkeit auf, nämlich die unendliche Mannigfaltigkeit der auf der Fortpflanzungsrichtung senkrechten Schwingungsrichtungen. Diese Mannigfaltigkeit reduziert sich auf eine zweifache, indem sich zeigt, daß in jeder Richtung nur zwei Wellen von aufeinander senkrechten Schwingungsrichtungen und von verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bestehen können. Diese Erscheinung der Doppelbrechung, die in der Optik eine so bedeutende Rolle spielt, hat in der Akustik bisher fast keine Beachtung gefunden. Christoffel¹⁾ hat zuerst für ein anisotropes Medium die Ausdrücke für die drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Schwingungsrichtungen, deren Größe von der Richtung der elastischen Erregung und den Elastizitätsmoduln des Materials abhängt, abgeleitet.

¹⁾ E. W. Christoffel, Ann. di Math. (2) 8, 193, 1877.

In einer freien Platte, die als unendlich ausgedehnt angenommen werde, bilden sich bei einer zu ihrer Oberfläche senkrechten Erregung durch Superposition von zwei ebenen Wellen entsprechend den Randbedingungen stehende Wellen aus. Die Eigenfrequenzen der Platte sind gleich dem Quotienten aus der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Plattendicke bzw. einem Vielfachen dieser Größe. Bei Platten aus anisotropem Material treten entsprechend den drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten drei verschiedene Eigenschwingungen auf, wobei eine den Charakter einer longitudinalen, die beiden anderen den von transversalen Schwingungen besitzen. Bei piezoelektrischen Kristallen gelingt es nun, eine oder sämtliche elastischen Eigenschwingungen elektrisch anzuregen und die Messung der Schallgeschwindigkeit der entsprechenden Medien auf Frequenz- bzw. Wellenlängenmessungen der resonierenden elektromagnetischen Schwingungen zurückzuführen.

Wir gehen zunächst auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ebener Wellen in anisotropen Medien ein und leiten ferner die Ausdrücke für die Eigenschwingungen dünner Platten ab. Dabei folgen wir für die Ausbreitung ebener Wellen in elastisch festen Körpern einer Darstellung von Neumann¹⁾, die gegenüber der allgemeineren Darstellung von Christoffel den Vorzug größerer Einfachheit besitzt, für die Eigenschwingungen von Platten einer Untersuchung von Koga²⁾, die sich unmittelbar dieser Ableitung anschließt. Es sei auch auf eine Untersuchung der Eigenschwingungen von Quarzplatten und ihre Temperaturkoeffizienten hingewiesen, über die an anderer Stelle berichtet wird³⁾.

Zwischen dem symmetrischen Deformationstensor S_{ik} und dem symmetrischen Spannungstensor T_{ik} besteht für ein anisotropes Medium die allgemeine lineare Beziehung

$$T_{ik} = c_{ik}^{lm} S_{lm} \quad (i, k, l, m = 1, 2, 3), \quad (1)$$

wobei für die Elastizitätsmoduln c_{ik}^{lm} die Symmetriebedingungen

$$c_{ik}^{lm} = c_{ik}^{ml} = c_{ki}^{lm} = c_{ki}^{ml} = c_{lm}^{ik} \dots$$

gelten, die die Zahl der Konstanten auf 21 reduzieren. Wir beziehen uns im folgenden auf ein Cartesisches Koordinatensystem mit den Koor-

¹⁾ F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Elastizität fester Körper und des Lichtes im Äther. Leipzig 1885. — ²⁾ J. Koga, Rep. of Radio Res. and Works, Japan **2**, 157, 1932; Phil. Mag. (7) **16**, 275, 1933. — ³⁾ R. Bechmann, Hochfrequenztechn. u. Elektroak., im Erscheinen.

dinaten x_i . Der Deformationstensor S_{ik} stellt sich durch die Verrückungskomponenten u_i in der Form

$$S_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (2)$$

dar. Die allgemeinen Bewegungsgleichungen in einem anisotropen Medium lauten:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k}, \quad (3)$$

wobei ϱ die Dichte des Mediums ist. Die Integration dieses Gleichungssystems gestaltet sich äußerst einfach, wenn man sich bei ihrer Lösung auf ebene Wellen beschränkt. Für alle Teile, die auf einer einem System paralleler Ebenen angehörigen Ebene liegen, haben die Verrückungen u_i zur selben Zeit dieselben Werte. Ist s die senkrechte Entfernung einer diesem System angehörigen Ebene vom Anfangspunkt des Koordinatensystems x_i , so wird die Gleichung dieser Ebene

$$s = \alpha_i x_i, \quad (4)$$

wobei α_i die Richtungskosinus der Normalen der Ebene sind. Die Verrückungen u_i sind somit Funktionen von s und der Zeit t . Unter dieser Voraussetzung läßt sich das Gleichungssystem (3) durch Einführung von (1) und (2) schreiben, wenn man beachtet, daß nach (4) $\frac{\partial u_l}{\partial x_m} = \frac{\partial u_l}{\partial s} \alpha_m$ wird:

$$\varrho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{1}{2} (c_{il}^{km} + c_{im}^{kl}) \alpha_l \alpha_m \frac{\partial^2 u_k}{\partial s^2} = \Gamma_{ik} \frac{\partial^2 u_k}{\partial s^2}, \quad (5)$$

wobei zwischen den Moduln Γ_{ik} und den Elastizitätsmoduln c_{ik}^{lm} die Beziehungen

$$\Gamma_{ik} = \Gamma_{ki} = \frac{1}{2} (c_{il}^{km} + c_{im}^{kl}) \alpha_l \alpha_m \quad (5a)$$

gelten. Setzt man für die resultierende Verrückung mit den Verrückungskomponenten u_i

$$\xi = p_i u_i, \quad (6)$$

wobei p_i zu bestimmende Konstanten sind, so läßt sich das Gleichungssystem (5) unter Einführung eines Multiplikators c zu der einzigen Differentialgleichung

$$\varrho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 \xi}{\partial s^2} \quad (7)$$

zusammenfassen, deren allgemeines Integral ebene Wellen mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{c}{\varrho}} \quad (7a)$$

liefert. Die Konstanten p_i haben dabei dem linearen Gleichungssystem

$$p_i \Gamma_{ik} = c p_k \quad (8)$$

zu genügen. Dieses Gleichungssystem hat nur Lösungen, wenn c gleich einem der reellen Werte $c^{(\tau)}$ wird, die sich durch Nullsetzen der Determinante

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} - c & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - c & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - c \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

als Wurzeln dieser Säkulargleichung dritten Grades, die stets drei reelle positive Wurzeln besitzt, ergeben. Das zu den Eigenwerten $c^{(\tau)}$ gehörige Lösungssystem der Gleichung (8) heißt $p_i^{(\tau)}$. Die Eigenlösungen $p_i^{(\tau)}$ sind zunächst nur bis auf einen gemeinsamen Faktor bestimmt, wenn $c^{(\tau)}$ eine einfache Wurzel ist; diese werde festgelegt durch die Normierungsgleichungen

$$p_i^{(\tau)} p_i^{(\tau)} = 1. \quad (10)$$

Dagegen gelten für zwei verschiedene Wurzeln $c^{(\sigma)} \neq c^{(\tau)}$

$$p_i^{(\sigma)} p_i^{(\tau)} = 0. \quad (10a)$$

Die Größen $p_i^{(\tau)}$ haben dann die Bedeutung von Richtungskosinus, die die Richtungen der Verrückungen $\xi^{(\tau)}$ gemäß Gleichung (6) in bezug auf das Achsensystem bestimmen. Die sich dabei ergebenden Richtungen bilden nach (10) und (10a) ein Orthogonalsystem. Wir erhalten somit das zuerst von Christoffel abgeleitete Resultat, daß in einem anisotropen Körper drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten auftreten, deren zugehörige Schwingungsrichtungen aufeinander senkrecht stehen und deren Größen und Richtungen eine Funktion der Elastizitätsmoduln und der Richtung der Primärerregung sind.

Die Eigenschwingungen dünner, unendlich großer Platten erhält man nun, indem man die Flächen der Primärerregung mit der Oberfläche der Platten zusammenfallen läßt und die Gleichung (7) unter Berücksichtigung der Randbedingungen für die freie Oberfläche:

$$\frac{\partial \xi}{\partial s} = 0 \quad \text{für } s = 0 \text{ und } s = d, \quad (11)$$

wobei d die Plattendicke ist, integriert. Setzt man ξ als harmonische Funktion der Zeit $\xi \sim e^{i\omega t}$, so erhält man in bekannter Weise unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (11) für die Schwingungen der Platte die Bewegungsgleichungen (12)

$$\xi^{(\tau)} = A \cos\left(n\pi \frac{s}{d}\right) e^{i\omega_\tau t} \quad (12)$$

mit den Eigenfrequenzen

$$\nu_\tau = \frac{\omega_\tau}{2\pi} = \frac{n}{2d} v^{(\tau)} = \frac{n}{2d} \sqrt{\frac{c^{(\tau)}}{\rho}}, \quad (12a)$$

wobei n die Ordnung der Eigenschwingungen angibt und A eine Integrationskonstante ist, die von der Anfangsbedingung abhängt. Entsprechend den drei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der ebenen Wellen treten bei dünnen Platten aus kristallinem Material drei verschiedene Eigenschwingungen auf. Aus Gleichung (12a) ergibt sich (wir betrachten im folgenden nur die jeweiligen Grundschwingungen), daß das Produkt aus der Eigenfrequenz und der Plattendicke

$$\nu_\tau \cdot d = \frac{1}{2} v^{(\tau)} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c^{(\tau)}}{\rho}} = N_\tau \quad (13)$$

gleich der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeit der zugehörigen Welle im allseitig ausgedehnten Medium ist. Sofern sich die entsprechenden Eigenschwingungen piezoelektrisch anregen lassen, besteht die Möglichkeit, die zugehörigen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten durch Messungen der Eigenfrequenzen und Plattendicke zu bestimmen.

Wir wenden uns nun der Anwendung obiger Ableitungen auf spezielle Medien zu, beschränken uns jedoch auf Quarz, dessen elastische Konstanten nach Voigt¹⁾ sehr genau bekannt sind. Bezeichnet man in den vorigen Ausdrücken die Koordinaten x_1, x_2, x_3 mit x, y, z und lassen wir, wie üblich, die optische Achse des natürlichen Quarzes mit der z -Achse, die elektrische Achse mit der x -Achse zusammenfallen, so lautet das System der Hauptelastizitätsmoduln von Quarz in der Voigtschen Bezeichnungsweise:

$$\left. \begin{aligned} c_{11}^{11} &= c_{22}^{22} = c_{11}, & c_{11}^{22} &= c_{12}, & c_{11}^{33} &= c_{22}^{33} = c_{13}, \\ c_{11}^{23} &= c_{22}^{23} = c_{12}^{13} = c_{14}, & c_{33}^{33} &= c_{33}, & c_{23}^{23} &= c_{13}^{13} = c_{44}, \\ c_{12}^{12} &= c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}), \\ c_{11}^{12} &= c_{11}^{13} = c_{12}^{22} = c_{12}^{23} = c_{12}^{33} = c_{13}^{22} = c_{13}^{23} = c_{13}^{33} = c_{23}^{33} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

¹⁾ W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1910.

Die in (5) auftretenden adiabatischen Elastizitätsmoduln von Quarz haben nach Voigt die Werte:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= 85,46 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \\ c_{33} &= 105,62 \cdot 10^{10} \text{ „} \\ c_{44} &= 57,12 \cdot 10^{10} \text{ „} \\ c_{12} &= 7,25 \cdot 10^{10} \text{ „} \\ c_{13} &= 14,35 \cdot 10^{10} \text{ „} \\ c_{14} &= 16,82 \cdot 10^{10} \text{ „} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die Dichte ρ von Quarz beträgt $\rho = 2,654 \text{ g/cm}^3$. Unter Berücksichtigung des Schemas (14) vereinfachen sich die Ausdrücke der transformierten Elastizitätsmoduln Γ_{ik} (5a) für Quarz. Weiterhin führen wir darin Polarkoordinaten ϑ, φ mit der optischen Achse als Polarachse und der elektrischen Achse als Nebenachse ($\varphi = 0$) ein, wodurch der Richtungskosinus α_i der Plattenormalen sich durch die Beziehungen

$$\alpha_1 = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \alpha_2 = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \alpha_3 = \cos \vartheta$$

darstellen läßt, und erhalten für das Schema der Moduln Γ_{ik} für Quarz:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{11} &= c_{11} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + c_{66} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + c_{44} \cos^2 \vartheta + c_{14} \sin 2 \vartheta \sin \varphi, \\ \Gamma_{22} &= c_{11} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + c_{66} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + c_{44} \cos^2 \vartheta - c_{14} \sin 2 \vartheta \sin \varphi, \\ \Gamma_{33} &= c_{44} \sin^2 \vartheta + c_{33} \cos^2 \vartheta, \\ \Gamma_{23} &= c_{14} \sin^2 \vartheta \cos 2 \varphi + \frac{1}{2} (c_{13} + c_{44}) \sin 2 \vartheta \sin \varphi, \\ \Gamma_{13} &= c_{14} \sin^2 \vartheta \sin 2 \varphi + \frac{1}{2} (c_{13} + c_{44}) \sin 2 \vartheta \cos \varphi, \\ \Gamma_{12} &= c_{14} \sin 2 \vartheta \cos \varphi + \frac{1}{2} (c_{12} + c_{66}) \sin^2 \vartheta \sin 2 \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Aus der Mannigfaltigkeit der Plattenorientierungen seien zwei Gruppen durch Festlegung des Winkels φ ausgewählt. Die erste sei durch $\varphi = 0$, die zweite durch $\varphi = \pi/2$ bestimmt. Sämtliche Platten der ersten Orientierung (X_g) enthalten die auf der optischen und elektrischen Achse senkrecht stehende y -Achse. Die Platten der zweiten Orientierung (Y_g) besitzen als gemeinschaftliche Achse die elektrische Achse. Für diese beiden Plattenorientierungen wurden in Abhängigkeit vom Neigungswinkel ϑ der Plattennormale gegen die optische Achse die Elastizitätsmoduln $c^{(r)}$ aus der Säkulargleichung (9) unter Einführung der Werte für die Γ_{ik} gemäß (16), die sich unter den eben gemachten Annahmen für die beiden Schnittgruppen weiterhin vereinfachen, berechnet.

Im Falle X_g , bei dem sämtliche Γ_{ik} von Null verschieden sind, wurden die drei Wurzeln $c^{(r)}$ der Säkulargleichung (9) mittels der trigonometrischen

Lösungsmethode numerisch berechnet und in Fig. 1 dargestellt. Es treten für alle Winkel außer $\vartheta = 0$ bzw. $\vartheta = \pi$ drei verschiedene Wurzeln auf. Für die Richtung der optischen Achse $\vartheta = 0$ verhält sich Quarz wie ein isotropes Medium, da für diese Richtung nach (16) unabhängig von φ

$$\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = c_{44}, \quad \Gamma_{33} = c_{33}, \quad \Gamma_{23} = \Gamma_{13} = \Gamma_{12} = 0$$

wird. Die beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der transversalen Schwingungen fallen für die optische Achse zusammen.

Für die Platten Y_9 ($\varphi = \pi/2$) vereinfacht sich die Lösung der Säkulargleichung (9), da hierbei $\Gamma_{12} = \Gamma_{13} = 0$ wird, wodurch Gleichung (9) in das Produkt einer Gleichung ersten Grades und einer Gleichung zweiten

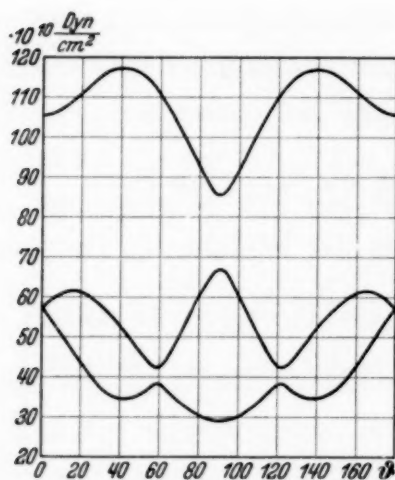


Fig. 1. Elastizitätsmoduln für X_9 .

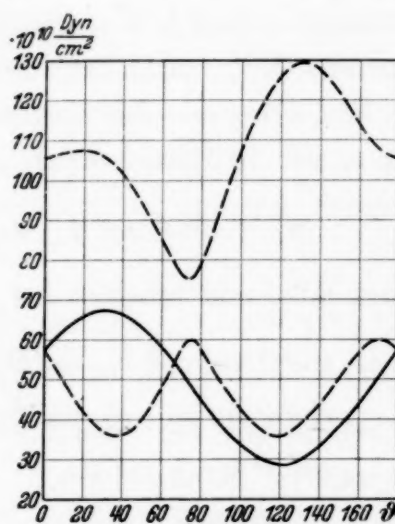


Fig. 2. Elastizitätsmoduln für Y_9 .

Grades zerfällt. In Fig. 2 sind die berechneten drei Wurzeln für die Elastizitätsmoduln $c^{(\tau)}$ aufgetragen. Der ausgezogenen Kurve entspricht dabei die Wurzel der linearen Gleichung, die gestrichelten Kurven stellen die Wurzeln der quadratischen Gleichung dar.

Es wurden zahlreiche runde und rechteckige Quarzplatten mit einer Dicke von 0,5 mm bis 2 mm und Durchmesser bzw. Kantenlängen von 25 bis 40 mm der beiden Schnittgruppen X_9 und Y_9 piezoelektrisch angeregt und die entsprechenden Eigenfrequenzen gemessen, die bei derartigen Platten in einem Bereich von 1 bis 5 Millionen Hertz liegen. Die Anregung der verschiedenen Eigenschwingungen erfolgte mit einem kleinen Sender, bei dem der Kristall bei den zu messenden Frequenzen ein Minimum des elektrischen Widerstandes darstellt. Auf diese Weise werden Eigenfrequenzen des Kristalls angeregt, welche dieser bei kurzgeschlossenen Elektroden besitzt, so daß Elektroden und Zuleitungskapazitäten der Schaltung die

Frequenz nicht beeinflussen. Die Messung wurde mit einem leuchtquarz-kontrollierten Frequenzmesser, dessen Meßgenauigkeit größer als $1 \cdot 10^{-4}$ ist, durchgeführt.

Tabelle 1.

| ϑ | Beobachtet | | | Berechnet | | |
|-------------|----------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | <i>Long</i> N_1 | N_2 | N_3 | N_1 | N_2 | N_3 |
| 20° | — | 2441 | — | 3227 | 2403 | 2008 |
| 30 | 3311 | 2371 | 1890 | 3295 | 2336 | 1872 |
| 40 | 3333 | 2247 | 1828 | 3322 | 2220 | 1806 |
| 50 | 3325 | 2108 | 1866 | 3301 | 2080 | 1837 |
| 60 | 3243 | 2042 | 1910 | 3229 | 2001 | 1893 |
| 70 | 3125 | 2230 | 1797 | 3105 | 2175 | 1779 |
| 80 | 3030 | 2332 | 1739 | 3027 | 2282 | 1726 |
| 90 | 2859 | — | — | 2837 | — | — |

Tabelle 2.

| ϑ | $N_{\text{beobachtet}}$ | $N_{\text{berechnet}}$ | ϑ | $N_{\text{beobachtet}}$ | $N_{\text{berechnet}}$ |
|-------------|-------------------------|------------------------|-------------|-------------------------|------------------------|
| 41,5° | 2560 | 2492 | 120° | 1680 | 1652 |
| 50 | 2496 | 2438 | 125 | 1686 | 1657 |
| 65 | 2324 | 2281 | 145 | 1850 | 1824 |
| 90 | 1946 | 1919 | 155 | 2000 | 1964 |
| 115 | 1691 | 1664 | | | |

Die Meßresultate sind für Platten X_g in Tabelle 1, für Platten Y_g in Tabelle 2 enthalten, und zwar ist jeweils das Produkt N aus gemessener Eigenfrequenz und Dicke für verschiedene Neigungswinkel ϑ der Platten-normale gegen die optische Achse, das nach Gleichung (13) gleich der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeit der zugehörigen elastischen Welle ist, angegeben. Die Frequenz ist dabei in Kilohertz, die Dicke in Millimeter gemessen. Als Fortpflanzungsgeschwindigkeit betrachtet, hat N demnach die Dimension Meter/sec. Bei Platten X_g lassen sich außer für $\vartheta = 0$ und $\vartheta = 90^\circ$ die drei Eigenschwingungen anregen. N_1 entspricht den longitudinalen, N_2 und N_3 den transversalen Schwingungen. Für $\vartheta = 90^\circ$, d. h. für Platten senkrecht auf der elektrischen Achse und deren unmittelbare Umgebung ist nur eine longitudinale Schwingung anregbar. Für Winkel ϑ , die kleiner als 20° sind, lassen sich keine Schwingungen mehr anregen, für $\vartheta = 0$, d. h. Platten senkrecht zur optischen Achse, verschwindet jeder piezoelektrische Effekt. Bei Platten Y_g läßt sich nur eine einzige, und zwar transversale Schwingung anregen, deren entsprechende Werte von N in Tabelle 2 angegeben sind. Es hat sich ergeben, daß der

Wert N , solange die Querdimensionen groß gegen die Dicke der Platten sind, unabhängig vom Format und lediglich von der Plattenorientierung abhängig ist. Wir verzichten hier, auf eine Ableitung der piezoelektrischen Anregungsbedingungen der drei Eigenschwingungen von Platten in Abhängigkeit von ihrer Orientierung einzugehen. Es sei dabei auf die Untersuchung von Koga¹⁾ verwiesen.

Tabelle 1 und 2 enthalten weiterhin die aus Gleichung (9) und (13) berechneten Werte N der halben Fortpflanzungsgeschwindigkeiten für die beiden Schnittarten. Die hierzu notwendigen Werte der Wurzeln für die beiden Schnittarten X_g und Y_g sind aus Fig. 1 und 2 entnommen. Für den Schnitt y_g wurde jedoch nur die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einen sich piezoelektrisch erregbaren Gruppe von Eigenschwingungen berechnet. Dem zugehörigen Elastizitätsmodul $c^{(r)}$ entspricht die ausgezogene Kurve in Fig. 2. Es zeigt sich in Tabelle 1 und 2 für alle Schnitte eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten. Die beobachteten Werte liegen jedoch in allen Fällen etwas höher als die berechneten. Die Abweichung ist nicht, wie sich durch sorgfältige Versuche ergeben hat, durch die Endlichkeit der Plattenfläche bedingt gegenüber dem zugrunde gelegten Ansatz, der nur für unendlich große Platten gilt. Die systematischen Abweichungen finden ihre Erklärung in einer piezoelektrischen Rückwirkung auf das mechanische Schwingungssystem und lassen sich durch eine Modifizierung des Elastizitätsmoduls darstellen, worauf an anderer Stelle näher eingegangen wird.

¹⁾ Siehe Fußnote 2 auf S. 671.

Über die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen.

Von **Walter Büniger** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1934.)

Es wird eine Anordnung beschrieben, die Kapazitätsänderungen von $\Delta C/C = 2 \cdot 10^{-9}$ zu messen gestattet.

§ 1. Die Messung kleiner Kapazitätsänderungen hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Es ist eine ganze Reihe von Meßmethoden entwickelt worden. Die meisten benutzen Elektronenröhren. Die Röhren liefern entweder nur den zur Messung benötigten Wechselstrom oder erregen einen Schwingungskreis, dessen Zustand durch die Kapazitätsänderung beeinflußt wird. Man beobachtet Frequenzänderungen nach der Schwebungsmethode oder durch Anodenstromänderung. Die einschlägigen Arbeiten sind von Blüh¹⁾ und Niemeyer²⁾ zusammengestellt worden. Praktisch hat man Empfindlichkeiten von $\Delta C/C = 10^{-5}$ bis höchstens 10^{-6} erreicht. Diese Grenze ist durch die Konstanz der Röhrenschwingung gegeben. Sie liegt nicht tiefer als die mit statischen Methoden erreichte³⁾.

Für manche Zwecke, z. B. für die Messung des Temperatureinflusses der Dielektrizitätskonstanten von Gasen, ist eine höhere Genauigkeit erwünscht. Auch ist die Bedienung der Apparatur bei der Grenzempfindlichkeit von 10^{-6} im allgemeinen schwierig. Ich selbst brauchte für die Untersuchung elektrodynamischer Konstanten im bewegten Bezugssystem⁴⁾ erheblich größere Empfindlichkeiten, von 10^{-8} bis 10^{-9} . Eine solche Empfindlichkeitssteigerung war bei den bisher benutzten Methoden kaum zu erwarten. Daher habe ich die nachfolgende Methode entwickelt.

§ 2. *Versuchsanordnung.* Die Methode ist im Prinzip eine Brückenanordnung. Durch die Brückenschaltung wird der Einfluß der Änderung von Wellenlänge und Spannung unschädlich gemacht. Das Schaltschema zeigt Fig. 1. Die Apparatur besteht aus vier gegeneinander durch Zinkblech abgeschirmten Teilen, dem Hochfrequenzsender I, den Kopplungskondensatoren II, dem Meßkreis mit der Brücke III und dem Verstärker mit Spiegelgalvanometer IV.

1. *Der Sender* besteht aus einer mit Piezoquarz gesteuerten Röhre RES 164 d, die in einer Wellenlänge von 480 m schwingt. Die Schwin-

¹⁾ O. Blüh, Phys. ZS. **27**, 226, 1926. — ²⁾ K. Niemeyer, ebenda **31**, 451, 1931. — ³⁾ H. Lampe, ZS. f. Phys. **79**, 254, 1932; siehe auch S. Reisch, ZS. f. Hochfrequenztechn. **38**, 101, 1931. — ⁴⁾ W. Büniger, Ann. d. Phys.

gungen dieser Röhre werden mit Hilfe einer alten Telefunkenröhre RS 5 verstärkt. Der Anodenkreis der Verstärkerröhre ist ohne direkte Verbindung nur induktiv gekoppelt. Seine Selbstinduktion besteht aus einer Zylinderspule, auf die gleichzeitig die unterteilten Kopplungs- und Neutralisationswicklungen völlig symmetrisch aufgewickelt sind.

2. Der Meßkreis besteht aus vier Kapazitäten, nämlich der Brücke von je zweimal 600 und 2000 $\mu\mu\text{F}$ mit senkrecht stehenden Platten. Den Kapazitäten parallel liegen zwei auf dieselben Kerne gewickelte gleich-

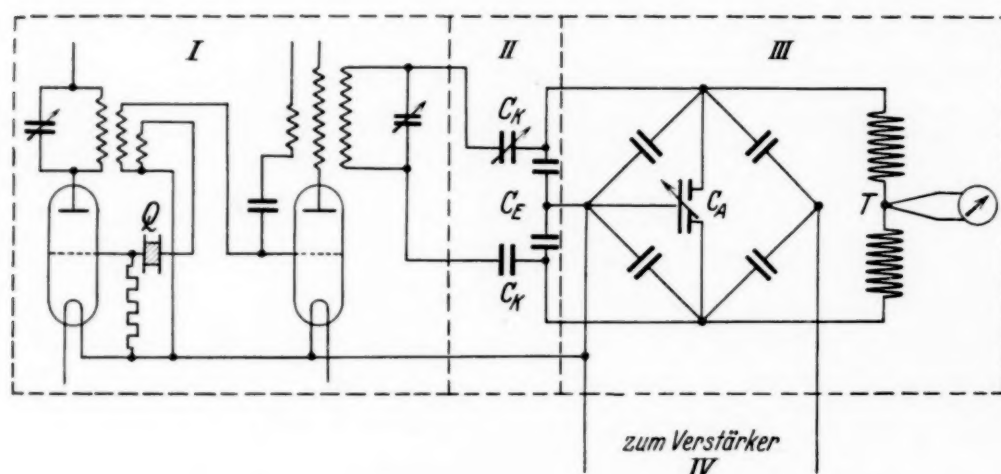


Fig. 1. Schaltschema. I Sender, II Koppelung, III Meßkreis, IV Verstärker mit Spiegelgalvanometer.

große Selbstinduktionen, die mit den Kapazitäten zusammen auf die Wellenlänge des Senders abgestimmt waren. Zur Vermeidung des Streufeldes waren die Selbstinduktionen in Achterform gewickelt. Die Selbstinduktionen waren durch einen kleinen Hitzdraht T verbunden. Ein mit diesem Draht verlötetes Thermoelement gestattete die Kontrolle der Stromstärke und damit auch der Spannung im Meßkreis. Die Mitte der kleinen Kondensatoren war geerdet, die Mitte der großen Kondensatoren führte zum Verstärker. Zur Abstimmung lagen den großen Kondensatoren von je 2000 $\mu\mu\text{F}$ zwei kleine Ausgleichskondensatoren zur Grob- und Feineinstellung (im Gegensatz zur Zeichnung) parallel. (Zwei halbkreisförmige Platten, daran drehbar vorn eine dritte halbkreisförmige Platte, hinten ein 5 mm langer Messingstift in 10 mm Abstand.) Bei ihrer Einstellung änderte sich nur das Verhältnis der Kapazitäten, nicht ihre Summe.

Sämtliche Kondensatoren mußten vor der Messung sorgfältig von Staub befreit werden (durch eine Flamme und mit Druckluft) und wurden dann eingekapselt. Die Verbindungen bestanden größtenteils aus schmalen gewinkelten Messingstreifen.

3. Die Kopplung zwischen Sender und Meßkreis wurde durch zwei kleine Kondensatoren von je $4 \mu\mu\text{F}$ hergestellt. Die Zuleitungen bilden mit ihrer Umgebung Kapazitäten, und verschiedene Größen dieser Kapazitäten führen trotz symmetrischen Aufbaues zu Phasenverschiebungen im Meßkreis. Um solche Phasenverschiebungen auszugleichen, war der eine Kopplungskondensator veränderlich und mit Grob- und Feinabstimmung versehen.

In dem abgeschirmten Kopplungskasten befanden sich außerdem zwei weitere Festkapazitäten C_E von je $1 \mu\mu\text{F}$, die den $2000 \mu\mu\text{F}$ Kapazitäten des Meßkreises parallel geschaltet waren. Sie waren auf einer 1 cm starken Pertinaxplatte montiert und von einem luftdichten Glasgehäuse umgeben. Der Luftdruck und damit die relative Dielektrizitätskonstante in diesen Kapazitäten ließen sich meßbar ändern. Daß die Kapazitäten in dem Kopplungskasten und nicht in dem Meßkreiskasten waren, hatte nur technische Gründe. Sie dienten zu Eichzwecken.

4. Der Verstärker hatte zwei Schirmgitterröhren RENS 1104 und eine RE 134. Die Anodenspannung wurde den Röhren über abgestimmte Kreise zugeführt. Die Kopplung zwischen den Röhren, ebenso wie die Kopplung zwischen Meßkreis und Verstärker geschah durch Kapazitäten von $200 \mu\mu\text{F}$ (Gitterableitwiderstände 5 Megohm). Gleichrichtung erfolgte durch Thermokreuze bzw. durch einen Detektor, der eine ausreichende Konstanz zeigte, in Verbindung mit einem hochempfindlichen Spiegelgalvanometer.

Die Spannungen für die Senderöhre, die Verstärkerröhre des Senders und den Verstärker waren getrennten Stromquellen entnommen. (Akkumulatorenbatterien und Hochspannungsmaschine in Verbindung mit Eisenwasserstoffwiderständen und Stabilivoltröhren.)

Besonderer Wert mußte auf erschütterungsfreie Aufstellung gelegt werden. Der Apparat stand auf einer Holzplatte, die an dünnen Stahl-drähten in einem Gestell hing. Zwischen Gestell und Aufhängung war ein Polster aus Gummischwämmen und Tennisbällen. Trotzdem riefen kleine Erschütterungen, wie festes Auftreten auf den Boden oder das Schließen der Zimmertür noch große Ausschläge hervor.

§ 3. Die Einstellung und Eichung der Apparatur. Um den Hochfrequenzstrom in der Brücke auf Null zu kompensieren, sind zwei Bedingungen zu erfüllen. Die Spannung in beiden Brückenzweigen muß in Größe und Phase gleich sein. Dementsprechend müssen zwei getrennte Einstellmöglichkeiten vorhanden sein, die den beiden Brückenskapazitäten parallel geschalteten Ausgleichskondensatoren verändern in erster Linie

die Spannung in den Brückenzweigen, während der veränderliche Kopplungskondensator hauptsächlich die Phase der Brückenspannungen ändert. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus unten mitgeteilten Versuchsergebnissen. Die Einstellung geht nun so vor sich: Zunächst wird der Verstärker dadurch unempfindlich gemacht, daß den Eingangsklemmen ein kleiner Widerstand parallel gelegt wurde. Dann wurden wechselseitig die Einstellkondensatoren und gleichzeitig die Verstärkerempfindlichkeit gesteigert. Ist beispielsweise die Spannung am Meßkreis 500 Volt, so entspricht einer Kapazitätsänderung (aller vier Kapazitäten) von $\Delta C/C = 2 \cdot 10^{-9}$ eine Änderung der Kompensationsspannung von 10^{-6} Volt, die sich gut messen läßt.

Einige Sorgfalt erforderte die Eichung der Apparatur. Ich habe zwei Eichmethoden verwandt, um ganz sicher zu sein, daß die erforderliche Meßgenauigkeit erreicht war.

1. Die erste Eichmethode beruhte auf einer direkten meßbaren Kapazitätsänderung in der Brücke. Eine Änderung von 10^{-8} entspricht der Änderung eines Brückenkondensators um $4 \cdot 2000 \cdot 10^{-8} = 8 \cdot 10^{-5} \mu\mu\text{F}$. Mechanisch so kleine Kapazitätsänderungen meßbar herzustellen, ist schwierig. Ich benutzte daher die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Luft. Den großen Brückenkondensatoren von $2000 \mu\mu\text{F}$ war ein kleiner Kondensator von $1 \mu\mu\text{F}$ parallel geschaltet. Eine Luftdruckänderung von 10,5 cm Hg in dem Parallelkondensator ruft die erforderliche Kapazitätsänderung hervor ($\epsilon_r = 1 + 5,7 \cdot 10^{-4}$).

Die Kompensationsspannung im Meßkreis ließ sich aus mechanischen Gründen, weil die Einstellung der Kondensatoren zu grob war, nur bis 1 oder $2 \cdot 10^{-7}$ treiben, so daß praktisch Änderungen der Kompensationsspannung beobachtet werden mußten. Hierbei ist folgendes zu beachten: Die Kompensationsspannungsänderung ist im allgemeinen kleiner, als es der Kapazitätsänderung entspricht, nämlich immer dann, wenn die durch Kapazitätsänderung hervorgerufene Spannungsänderung nicht in Phase mit der Kompensationsspannung ist. Hier hilft folgender Kunstgriff. Man kompensiert soweit wie möglich und dreht darauf den Ausgleichskondensator, damit die Kompensation etwa zehnfach schlechter wird. Dann ist sicher, daß die Kompensationsspannung mit der durch Kapazitätsänderung hervorgerufenen Spannung in Phase ist. Der Versuch bestätigt diese Überlegung. Je nach der Stellung des Kopplungskondensators kann die Empfindlichkeit von ihrem auf obige Weise eingestellten Maximalwert bei gleicher Kompensationsspannung auf Null gehen. Man kann auch nur durch Verstellung des Kopplungskondensators bei Änderung derselben

Brückenkapazität positive oder negative Differenzausschläge am Spiegelgalvanometer bekommen.

2. Eine zweite Eichmethode beruht auf einem völlig verschiedenen Verfahren. Hierin werden die Spannungen an der Brücke und am Verstärker gemessen. Aus der Änderung der Verstärkerspannung läßt sich dann die Kapazitätsänderung berechnen. Dieser Berechnung liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die obigen Phasenbedingungen erfüllt sind.

Wie erwähnt, ließ sich nicht die Spannung des Meßkreises direkt, sondern nur seine Stromstärke durch ein Thermoelement messen. Das Thermogalvanometer T mußte in Volt geeicht werden. Dazu wurde dem Meßkreis ein mit Gleichspannung geeichtetes Braunsch'sches Elektrometer parallel geschaltet. Die beiden $600\ \mu\mu\text{F}$ -Kondensatoren wurden abgeschaltet und durch einen Drehkondensator ersetzt, der den Meßkreis wieder in Resonanz mit dem Sender brachte. Durch Beobachtung der gleichzeitigen Ausschläge des Braunsch'schen Elektrometers und des Thermogalvanometers ließ sich dieses in Volt eichen.

Die Eichung des Verstärkers in Volt erfolgt in entsprechender Weise. Auch hier wurde ein Thermokreuz zunächst mit Gleichstrom und in Ampere geeicht. Eine Spule lag in Serie mit dem Thermokreuz, einem Widerstand und einem Drehkondensator und koppelte auf den Meßkreis. Der Hochfrequenzstrom in diesem Eichkreis ließ sich durch Änderung des Drehkondensators variieren und wurde durch das Thermokreuz gemessen. Aus dem Strom ließ sich die Spannung an dem Widerstand berechnen. Diese Spannung lag an den Eingangsklemmen des Verstärkers. Für die praktische Messung waren die Verhältnisse noch insofern komplizierter, als infolge der mangelnden Stromempfindlichkeit des Vakuumthermokreuzes nicht ein einfacher Widerstand, sondern eine Verzweigungsschaltung aus Ohmschen Widerständen benutzt werden mußte. Das Schaltschema zeigt Fig. 2. Die Widerstände und die Ströme wurden zur Eichung des Verstärkers weitgehend variiert. Störungen durch Kapazitäten, Selbstinduktionen und Skineffekt waren weitgehend vermieden.

Beide Eichmethoden geben bis auf 20% denselben Wert. Dies genügte meinen Zwecken, bei denen es nur auf die Größenordnung der Empfindlichkeit ankam. Die Größe der Abweichung kann durch zwei Umstände bedingt

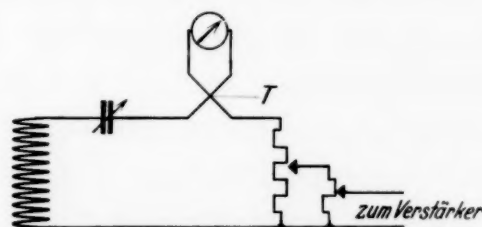


Fig. 2. Schaltschema zur Eichung des Verstärkers. T ist ein mit Gleichstrom geeichtetes Thermokreuz.

sein. Einmal war der kleine Eichkondensator in seinen Abmessungen nicht sehr genau gearbeitet und dann waren vielleicht die geforderten

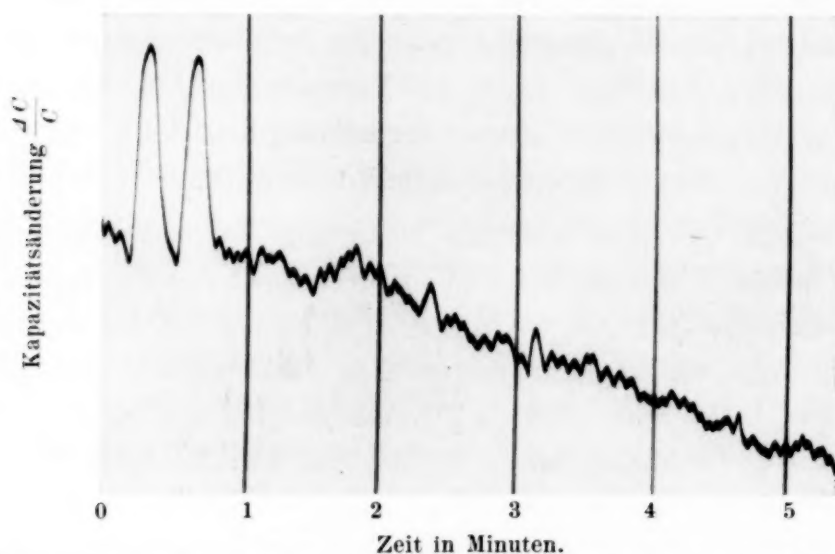


Fig. 3. Registrierung von Kapazitätsänderungen. Die beiden Zacken sind durch Änderungen von $\Delta C/C = 10^{-8}$ hervorgerufen.

Phasenbedingungen nicht ganz erfüllt. Die Abweichung liegt jedenfalls in diesem Sinne.

Zum Schluß bringen wir noch die Registrierung des Spiegelgalvanometerausschlages über mehrere Minuten. Die mit *a* bezeichneten Zacken sind durch Luftdruckänderung in dem Eichkondensator hervorgerufen. Sie entsprachen einer Kapazitätsänderung von $\Delta C/C = 10^{-8}$. Die praktisch brauchbare Empfindlichkeit der Apparatur hängt davon ab, in welcher Zeit Kapazitätsänderungen beobachtet werden sollen. Bei meinen Messungen wurde eine Kapazitätsänderung in $1\frac{1}{2}$ Minuten erwartet. Ich konnte dabei im Mittel für eine Meßgenauigkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ eintreten. Finden die Änderungen in kürzerer Zeit statt, z. B. in 10 Sekunden, wie bei periodischen Luftdruckänderungen, so läßt sich eine Empfindlichkeit von 10^{-9} erreichen.

Herrn Prof. Pohl danke ich herzlich für weitgehende Unterstützung dieser Arbeit.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1934.

Eine neue Methode zur Messung der Elektrostriktion von Gasen.

Von **Johannes Jaumann** in Brünn und **Viktor Stipa** in Breslau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1934.)

Die Gase werden einem elektrischen Wechselfeld (50 Hertz) ausgesetzt und die durch Elektrostriktion bedingten Gasdruckschwankungen mit einem Kompensationsmikrophon gemessen. Hierdurch wird der Einfluß von langsamen Temperaturänderungen und von Isolationsfehlern, welche die Genauigkeit der bisherigen Methoden mit statischen Feldern wesentlich begrenzen, vermieden. Die Meßwerte sind innerhalb 1% Genauigkeit reproduzierbar. Die höchst-erreichbaren Gasdruckschwankungen und somit die Meßgenauigkeit wachsen mit der dritten Potenz des Druckes. Deshalb wurden auch hochkomprimierte Gase untersucht. Die aus der Elektrostriktion mit der Lippmann-Gansschen Formel berechneten DK.-Werte schließen sich an die durch Kapazitätsmessung erhaltenen Werte der Literatur gut an und bestätigen somit diese Formel für niedrige Drücke (1 bis 10 Atm.) und bis 75% der Durchbruchfeldstärken für alle untersuchten Gase. Bei hohen Drucken (über 10 Atm.) zeigen die Gase O_2 , N_2 , besonders aber CO_2 und SO_2 mit wachsendem Druck einen stärkeren Anstieg der Elektrostriktion, als es der Zunahme der DK. entspricht. Dagegen verhalten sich die Gase H_2 , He und Ar völlig normal.

Die Messung der Elektrostriktion von Gasen wurde in neuerer Zeit zwecks Bestimmung ihrer Dielektrizitätskonstanten (DK.) von zwei Autoren¹⁾ vorgenommen. Die Anregung hierfür gab das Interesse, welches die DK. der Gase für die Dipoltheorie und damit auch für die Ultrarotforschung gewonnen hatte, und der Gesichtspunkt, daß die gesuchte elektrische Suszeptibilität auf Grund der thermodynamischen Ableitung von Lippmann²⁾ und Gans³⁾ der Elektrostriktion unmittelbar proportional ist, während DK.-Bestimmungen sie nur als Differenzen aufeinander folgender Messungen liefern können. Beide Arbeiten bedienen sich der statischen Versuchsanordnung von Quincke⁴⁾ und von Gans³⁾, die sie weitgehend verbessert und so erst für quantitative Untersuchungen brauchbar gemacht haben. Der mit dem Versuchsgas gefüllte, exakt dimensionierte Kondensatorraum kommuniziert über ein Haarröhrchen mit einem Ausgleichsraum. Beim Anlegen einer Gleichspannung an den Kondensator strömt das Gas aus dem Ausgleichsraum in diesen. Die Volumenveränderung wird durch die Verschiebung von Rauchteilchen „als Manometersubstanz“

¹⁾ O. E. Frivold, Phys. ZS. **22**, 603, 1921; O. E. Frivold u. Odd Hassel, ebenda **24**, 82, 1923; W. Kliefoth, ZS. f. Phys. **39**, 402, 1926. — ²⁾ M. G. Lippmann, Ann. chim. phys. (5) **24**, 145, 1881. — ³⁾ R. Gans, Ann. d. Phys. **11**, 797, 1903. — ⁴⁾ G. Quincke, Wied. Ann. **10**, 529, 1880.

in der Verbindungskapillare gemessen. Der Vorgang verläuft im wesentlichen isotherm-isochor.

Die grundsätzliche experimentelle Schwierigkeit dieser statischen Messung beruht auf der Kleinheit des Effektes, der von dem Einfluß der unvermeidlichen Temperaturschwankungen überlagert wird. Um die Elektrostriktion von Luft unter Atmosphärendruck bei Anwendung der höchstmöglichen Feldstärken mit 1% Genauigkeit messen zu können, muß der Druck in jedem Volumenteil des ganzen Gefäßes während der *Dauer* der Messung auf den 10^{-9} -ten Teil einer Atmosphäre und somit die Temperatur auf rund 10^{-6} Celsiusgrade konstant bleiben. Dies ist einerseits mit Thermostaten nicht zu erreichen, andererseits kommt noch die Wärmeproduktion durch minimale Sprüherscheinungen und Isolationsfehler im Kondensator beim Anlegen der Spannung hinzu, welche eine große systematische Fehlerquelle darstellen kann, die ebenfalls mit der Messungsdauer wächst.

Die vorliegende Arbeit versucht, der erwähnten Schwierigkeit durch Anwendung eines elektrischen Wechselfeldes¹⁾ zu begegnen. Die periodischen Kontraktionen des Gases haben die doppelte Feldfrequenz, weil der Effekt dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Sie werden mit einem Kompensationsmikrophon, also auf akustischem Wege, gemessen. Ihre Größenordnung entspricht in dem obigen Beispiel etwa der Reizschwelle des Ohres bei 100 Hz. Der Gasdruckindikator ist auf die doppelte Feldfrequenz abgestimmt, so daß stetige Temperaturänderungen oder kurze zufällige Temperatursprünge durch Entladungsvorgänge im Kondensator keinen Einfluß haben. Die Messung kann nun auch bei sehr erhöhten Drucken erfolgen, denn langsame Druckänderungen durch kleine Undichtigkeiten sind hier unschädlich. Dadurch wächst die Durchschlagsspannung und damit die höchst zulässige Feldamplitude proportional dem Druck, ebenso auch die elektrische Suszeptibilität, also wird der Elektrostriktionseffekt und die Meßgenauigkeit mit der dritten Potenz des Druckes gesteigert. Sollten regelmäßige periodische Wärmeproduktionen durch Isolationsfehler oder stille Entladungen auftreten, so müßten sie wenigstens ungefähr zugleich mit dem Felde ihren Höchstwert erreichen. Die von ihnen verursachte Druckzunahme kann in einen linearen und einen periodischen Teil zerlegt werden. Das Mikrophon spricht nur auf den periodischen Teil an, er ist aber um eine Viertelperiode gegenüber den Elektrostriktionsdruckschwankungen verschoben, kann also von

¹⁾ J. Jaumann, Phys. ZS. **34**, 282, 1933.

diesen unterschieden werden. Derartige Erscheinungen wurden jedoch nicht beobachtet.

Es gelang vielmehr, nach dieser Methode mit 50 Hz bei Atmosphärendruck bis zu Feldern von 75% der Durchschlagsfeldstärke, mit 700 Hz sogar bis zu einigen 90% derselben störungsfrei und ohne Andeutung von Anomalien zu messen. Für Temperaturkonstanz brauchte überhaupt nicht gesorgt zu werden. Kliefoth gelangte bis zu 50% der Durchbruchfeldstärke und hat hierbei in Luft und CO_2 schon starke Anomalien der Elektrostriktion beobachtet. Der Erfolg der Methode beruht gewissermaßen auf der Verkürzung der Messungsdauer, die mit einer halben Wechselstromperiode anzusetzen ist, und der automatischen Mittelbildung über viele Perioden. Hierdurch werden alle Störungen, die selbst oder deren Wahrscheinlichkeiten der Zeit proportional sind (Wärmeproduktion), in demselben Maße wie die Messungsdauer herabgesetzt.

Die Versuchsanordnung besteht aus einem Zylinderkondensator und dem mit breiter Öffnung anschließenden feldfreien Meßraum, der durch die Metallmembran eines Kondensatormikrophons abgeschlossen wird. Sie enthält also ein allseitig begrenztes Gasvolumen. Beim Anlegen des Wechselfeldes an den Kondensator treten in dem Meßraum periodische Druckschwankungen auf, welche das Mikrophon nachweist. Im Meßraum befindet sich in genau meßbarem Abstand von der Membran eine Netzelektrode, an welche eine zur Kondensatorspannung synchrone (kleine) Wechselspannung von solcher Größe und Phase angelegt wird, daß sich die Schwankungen beider Kräfte das Gleichgewicht halten, d. h. daß sich der schwankende Gasdruck und die elektrische Anziehungskraft des Wechselfeldes zu einer konstanten Kraft auf die Membran ergänzen. Die Ruhe der Membran wird mit einem empfindlichen Verstärker und einem Vibrationsgalvanometer festgestellt; die gesamte Gasdruckschwankung folgt dann direkt aus der Amplitude des Kompensationsfeldes:

$$\Delta p_0 = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{E}_k^2 \text{ dyn/cm}^2.$$

Sie ist der Hauptfeldamplitude \mathfrak{E}_s im Zylinderkondensator zugeordnet. Es läßt sich zeigen, daß der kleine Einfluß der DK. des Füllgases auf die Zugkraft des Kompensationsfeldes sich gerade mit jenem des Elektrostriktionseffektes des Gases im Kompensationsfeld aufhebt.

Der Elektrostriktionsvorgang in dieser Anordnung verläuft adiabatisch-isocho, wegen seines raschen Ablaufes, und weil die messende Membran vollkommen ruhig, das Volumen des eingeschlossenen Gases also konstant

bleibt. Die Beziehung zwischen der Druckverminderung im feldfreien Meßraum Δp_0 , der Spannung am Kondensator und der DK. für *diesen* Prozeß soll in Anlehnung an die Deduktionen von Debye¹⁾ abgeleitet werden. Zu diesem Zweck betrachten wir ein abgeschlossenes Gasvolumen V , auf dessen bewegliche Oberfläche von außen der Druck P wirkt. Dieses Volumen enthalte einen Kondensator, jedoch so, daß die Oberfläche des Volumens feldfrei bleibt. M und Φ sind die Ladung und Spannung des Kondensators; dann ist nach dem ersten Hauptsatz:

$$d(U - \Phi M) = d'Q - M \cdot d\Phi - P \cdot dV.$$

$d'Q$ hat hier nur die Bedeutung einer durch Wärmeleitung ausgetauschten Wärmemenge und verschwindet wegen der Adiabasie. Es wird vorausgesetzt, daß die durch den Kondensator geströmte Elektrizitätsmenge M tatsächlich durch die unabhängigen Variablen Φ , V , T bestimmt ist. Somit sind Ionisationsströme und dielektrische Hysteresis von der Betrachtung ausgeschlossen. Das gleiche gilt auch für chemische Reaktionen, deren Gleichgewicht nicht eindeutig mit den unabhängigen Variablen zusammenhängt. Dann gilt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \Phi}\right)_{VS} = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S},$$

wobei der Index S bloß die Adiabasie andeutet und keine Aussage über die Entropie enthält. Die bei Anlegen einer Spannung auftretende Verminderung des Druckes an der nunmehr starren Oberfläche im feldfreien Raum ist:

$$\Delta p_0 = \int_0^{\Phi} \left(\frac{\partial P}{\partial \Phi}\right)_{VS} \cdot d\Phi = \int_0^{\Phi} \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S} \cdot d\Phi.$$

Die Abhängigkeit der Ladung des eingeschlossenen Kondensators bei konstanter Spannung von dem Gefäßvolumen ist im wesentlichen durch die Dichteabhängigkeit der DK. ϵ bei konstanter Temperatur gegeben. Da der Vorgang nicht isotherm verläuft, hat auch die Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte Einfluß:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S} = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi T} + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\Phi V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\Phi S}.$$

Alle bisherigen Messungen stehen mit der Annahme genauer Proportionalität zwischen Ladung und Spannung in Einklang. Also darf man setzen:

$$M = \Phi \cdot C_0 \cdot \epsilon, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{\Phi S} = -\Phi \frac{C_0}{V} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varrho}\right)_T \cdot \varrho + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_\varrho T(k-1) \right],$$

¹⁾ P. Debye, Handb. d. Radiologie VI, S. 751, 1925.

wobei C_0 die Vakuumkapazität, ρ die Gasdichte und k die Poissonsche Zahl ist. Nach zahlreichen experimentellen Untersuchungen ist $(\varepsilon - 1)$ der Gasdichte ρ bis zu sehr hohen Drucken proportional:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \frac{\varepsilon - 1}{\rho},$$

während

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \frac{\varepsilon - 1}{\rho} \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right)$$

der Ausdruck bei exakter Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Formel wäre. Die Clausius-Mosottische Formel gibt noch ein mit der Dichte quadratisch wachsendes kleines Zusatzglied $(\varepsilon - 1)^2/3$, welches bei den nachstehenden Messungen im äußersten Falle 1,7%, meistens weniger wie 0,5% beträgt. Das erste Glied in der eckigen Klammer hat also den Wert $(\varepsilon - 1)$ und liefert die Größe des Elektrizitionseffektes, wie sie Lippmann und Gans für isothermen Verlauf angegeben haben. Das zweite Glied des Klammersausdruckes hat nur bei Dipolgasen beträchtliche Werte. Setzt man die von der Debyeschen Theorie geforderte Temperaturabhängigkeit voraus, so nimmt es den einfachen Wert $-(\varepsilon - \varepsilon_\infty) \cdot (k - 1)$ an, wobei ε_∞ die DK. bei Lichtfrequenzen oder sehr hohen Temperaturen ist. Bei den im folgenden untersuchten dipolfreien Gasen bleibt der Unterschied zwischen ε und ε_∞ innerhalb der Fehlergrenzen der elektrischen DK.-Bestimmung. Also gilt:

$$\Delta p_0 = - \frac{\Phi^2}{2} \cdot \frac{C_0}{V} (\varepsilon - 1).$$

Die Beziehung zwischen Elektrostriktionsdruck und elektrischer Suszeptibilität ist demnach durch den Energieinhalt des evakuierten Kondensators und das Gesamtvolumen des Gefäßes festgelegt.

Zur quantitativen Auswertung genügt also eine genaue experimentelle Bestimmung der Kapazität des Kondensators, sowie die Ermittlung des ganzen eingeschlossenen Gasvolumens. Hierdurch wird der konstruktive Aufbau sehr vereinfacht, da nirgends einfache geometrische Formen eingehalten werden müssen, wie es eine Berechnung des Feldes erfordern würde.

Wenn schon auf diese Weise die Gültigkeit der Lippmann-Gansschen Formel in entsprechender, elementarer Umrechnung auch für diesen neuen Versuchsfall erwiesen ist, so soll deren Gültigkeitsbereich auch noch durch eine anschauliche Betrachtung festgelegt werden, die an ein Resultat

der theoretischen Untersuchung von Gans¹⁾ anknüpft. Er fand, daß an den Orten inhomogenen elektrischen Feldes eine Volumenkraft auf das Gas ausgeübt wird:

$$\mathfrak{F} = \frac{\kappa}{2} \text{grad } \mathfrak{E}^2, \quad \kappa = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi},$$

welche nach dem Ort des stärkeren Feldes hin wirkt. Der Striktionsvorgang beruht ganz allein auf dieser und besteht darin, daß das Gas aus dem feldfreien Raumteil in den felderfüllten Raum des Meßkondensators hineingedrückt wird, durch die Kräfte, welche an den Übergangsstellen auf das Gas wirken. Durch das Überströmen des Gases tritt nach der Zustandsgleichung eine Druckerhöhung im felderfüllten und eine Verminderung im feldfreien Raum ein, die so lange ansteigt, bis das entsprechende Druckgefälle $\text{grad } p$ den elektrischen Volumenkräften das Gleichgewicht hält:

$$\text{grad } p = - \frac{\kappa}{2} \text{grad } \mathfrak{E}^2.$$

Die Druckdifferenz zwischen feldfreiem und felderfülltem Raum:

$$\Delta p = - \frac{\kappa}{2} \mathfrak{E}^2$$

ist also der primäre Vorgang. Sie ist ganz unabhängig von der thermodynamischen Führung des Prozesses. Die Volumenänderungen, die durch die Massenverschiebung auftreten, sind aber von der Art des Ausgleichsvorganges und der Zustandsgleichung abhängig.

Für gewöhnlich betrachtet man den isobaren Vorgang: im feldfreien Raum herrscht konstanter Druck, also nimmt der felderfüllte Raum durch die einströmende Gasmenge die volle Druckerhöhung Δp an. Durch diese Kompression tritt die der Druckerhöhung nach der jeweiligen Zustandsgleichung entsprechende Volumenverminderung (Elektrostriktion) und auch eine entsprechende Kompressionswärme (elektrokalorischer Effekt nach Debye) auf.

Ist das Gasvolumen abgeschlossen und steht der mit einem homogenen Feld erfüllte Raum nur mit einem sehr kleinen feldfreien in Verbindung, so vermag die minimale übertretende Gasmenge den Druck (also auch Volumen und Temperatur) im Kondensator nicht zu ändern, deshalb sinkt der Druck im feldfreien Raum um den vollen Betrag Δp . Die Tatsache, daß im felderfüllten Raum keine Druckänderung eintritt, läßt sich jedoch experimentell nicht leicht nachweisen, weil durch das Anschließen eines

¹⁾ R. Gans, l. c. S. 1.

Manometers stets vor dessen Membran ein feldfreier Raum geschaffen wird, der eine Druckverminderung aufweist. Anderenfalls wird die Membran stets den viel größeren elektrostatischen Kräften im Kondensator ausgesetzt sein, die etwa durch Vorversuche im Vakuum erst ermittelt werden müßten. Einfacher wäre das Fehlen des elektrokalischen Effektes nachzuweisen.

Im allgemeinen Falle zweier kommunizierender Räume, des Kondensatorvolumens V_c und des feldfreien Raumes V_0 tritt durch den Übertritt des kleinen Gasvolumens ΔV in den Kondensator in beiden Räumen nachstehende Druckänderung ein:

$$\Delta p_c = +k \frac{\Delta V}{V_c} p, \quad \Delta p_0 = -k \frac{\Delta V}{V_0} p,$$

wobei k je nach der Führung des Prozesses den Wert c_p/c_v oder 1 hat. Das übergetretene Gasvolumen ist so groß, daß die Druckdifferenz der Räume

$$\Delta p_c - \Delta p_0 = \Delta p = \frac{\kappa}{2} \mathfrak{E}^2$$

den elektrostatischen Kräften das Gleichgewicht hält. Hieraus folgt die allein meßbare Druckverminderung im feldfreien Raum mit $\Delta p_0 = \Delta p V_c/V$ unabhängig von k , also der Führung des Prozesses. V_c/V stellt die sogenannte Volumenkorrektur früherer Autoren dar. Diese Formel ist mit der thermodynamisch abgeleiteten identisch. Sie wurde allerdings unter der speziellen Annahme eines homogenen Feldes abgeleitet, welche dort entfällt:

$$\Delta p_0 = \frac{\kappa}{2} \frac{\mathfrak{E}^2 V_c}{V} = (\epsilon - 1) \frac{\frac{1}{2} \Phi^2 C_0}{V}.$$

Auch die Größe der primären Druckdifferenz Δp_0 läßt sich durch eine anschauliche Energiebetrachtung herleiten. In einen evakuierten geladenen Kugelkondensator strömt ein Gas langsam (und reversibel) ein. Nach der Füllung ist bei konstanter Ladung die Spannung, also auch die elektrische Energie, kleiner. Der äquivalente Energiebetrag trat als Arbeitsleistung der elektrischen Kräfte auf das Gas an der Eintrittsstelle in den felderfüllten Raum auf, woraus ohne weiteres die Volumenarbeit mit dem Gansschen Wert folgt. Hätte man ein flüssiges Dielektrikum eingefüllt, so wäre die äquivalente Arbeit durch die Kräfte auf die Oberfläche der in das Feld eindringenden Flüssigkeit geleistet worden. Die Volumenarbeit der Elektrostriktion ist also das Analogon zu den Oberflächenkräften auf begrenzte Dielektrika, oder besser gesagt, deren Ergänzung. Bei dehnbaren Nichtleitern, die im Grenzfall ohne Dichtegefälle in den

Kondensator eingefüllt werden können, muß als Ersatz der Oberflächenkraft die Volumenkraft auf das *homogene* Material auftreten.

Fig. 1 stellt den verwendeten Meßkondensator dar; er ist sehr massiv aus Eisen gebaut, mit Rücksicht auf die Verwendung hoher Gasdrucke, andererseits, um durch die elektrostatischen Kräfte keine Deformation zu erleiden und endlich, weil seine große Masse bei geeigneter Auf-

stellung einen guten Schutz des eingeschlossenen Mikrophons gegen Erschütterungen bietet. Der äußere Mantel des Gefäßes stellt die Außenelektrode des Zylinderkondensators dar und ist geerdet. Die Innenelektrode desselben besteht aus massivem Messing und wird von dem Durchführungsisolator getragen. Die Oberflächen sind vergoldet und poliert, ihr Abstand beträgt 2 bis 8 mm, meistens 4 mm. Der Isolationszustand wurde stets elektrostatisch geprüft. Schon geringe Spuren von Staub bedingen Sprühverluste. Bei den Messungen wurde nach dem Vorgang von Kliefoth die Oberfläche mit einer dünnen Schicht Zaponlack überzogen. Dann ist der Einfluß von Staub auf den Isolationszustand ganz wesentlich verringert. Kleine Sprühverluste machen sich übrigens bei der Wechselfeldmethode nicht bemerkbar, weil sie offenbar nicht regelmäßig bei jeder Periode des Wechselfeldes auftreten. Erst sehr

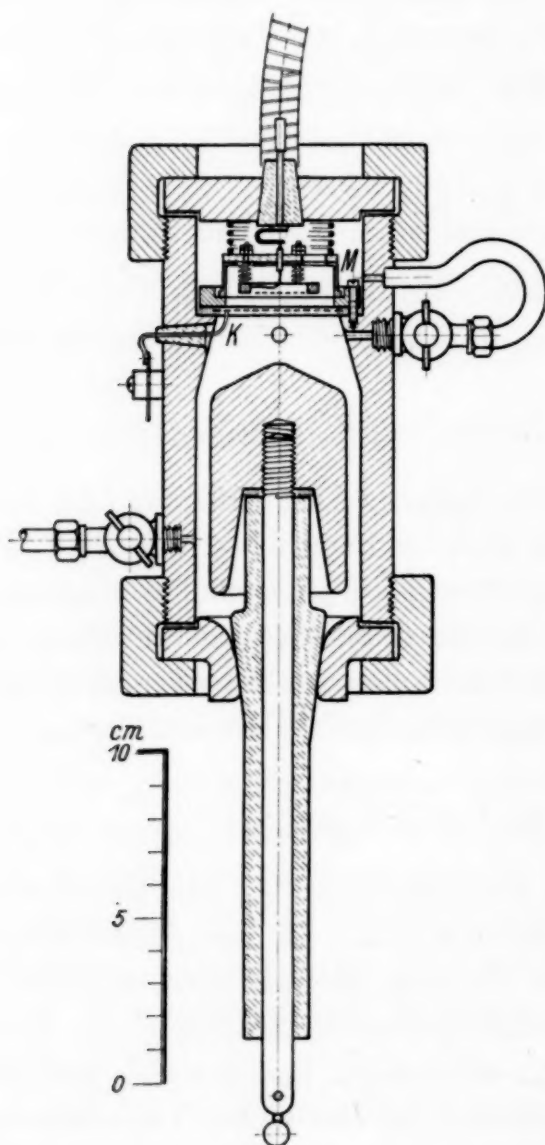


Fig. 1.

grobe Isolationsfehler stören. Besonderes Augenmerk wurde der Ausbildung des aus poliertem Hartgummi bestehenden Durchführungsisolators zugewendet, da er hohe Drucke (bis 60 Atm.) und beträchtliche Spannungen (bis 30 kV eff.) auszuhalten hat. Er ist in den Eisendeckel des Kondensators eingeschliffen, ebenso die Durchführung

der Mikrofonzuleitung auf der gegenüberliegenden Seite. Beide Deckel sind durch Kautschukringe abgedichtet. Die Dimensionen des Kondensators sind klein gegen die akustische Wellenlänge der Elektrostriktionsfrequenz (100 Hz), damit die Druckverteilung als quasistationär angesehen werden darf. Das „tote Volumen“ zwischen dem Meßraum und dem Kondensator, sowie beim Durchführungsisolator soll möglichst klein sein, da es die Empfindlichkeit vermindert.

Der feldfreie Meßraum, begrenzt durch die Mikrofonmembran und die Gitterelektrode *K* für das Kompensationsfeld, schließt unmittelbar mit großer Öffnung an den Kondensatorraum an. Die Wahrung des Abstandes zwischen Membran und Gitter und dessen Isolierung erfolgt durch dicht gekittete und verschraubte Metall- und Glimmerringe, die Abstandsmessung mit dem Zeißschen Tiefentaster. Die Korrektur wegen der Gittermaschen ist verschwindend klein, weil sehr feine Netze benutzt wurden. Die Mikrofonkapsel *M* liegt mit dem Rand ihrer metallisch leitenden Membran auf dem erwähnten Distanzring auf, wird durch eine Feder angepreßt und dadurch geerdet. Die Auflagefläche muß mit Hahnfett gedichtet werden. Von der fein justierbaren netzförmigen Kondensatorelektrode in der Kapsel führt eine möglichst kapazitätsarme, abgeschirmte Leitung zu dem Verstärker. Das Kondensatormikrofon arbeitet in Niederfrequenzschaltung in Verbindung mit einem fünfstufigen, abgeschirmten Verstärker und einem Nadelvibrationsgalvanometer als Ausgangsinstrument. Dieses, sowie eines der Kopplungsglieder des Verstärkers ist auf die doppelte Wechselfeldfrequenz abgestimmt. Dadurch lassen sich auch alle elektrischen Störungen durch die übrigen Teile der Anordnung leicht vermeiden, da sie die einfache Wechselfeldfrequenz besitzen. Die Rückwand der Mikrofonkapsel ist durchlocht, hinter ihr befindet sich ein Ausgleichsvolumen, welches als Gaspolster wirkt, und die Membran desto mehr versteift, je kleiner es ist. Es darf mit Rücksicht auf den Empfindlichkeitsverlust nicht zu klein sein. Das Ausgleichsvolumen steht durch ein verschließbares Umlaufrohr mit dem Kondensatorraum in Verbindung, welches beim Füllen und Entleeren geöffnet sein muß. Da aber kleine Undichtigkeiten der Abschlußdeckel während der Messung eine starke Deformation der Membran bewirken können, bleibt der Umlaufkanal dauernd offen, wird jedoch durch einen dichten und langen Wattepfropfen für schnelle Gasströmungen gesperrt. Dessen Wirksamkeit wird durch eine kurze Kontrollmessung mit geschlossenem Hahn geprüft. Als Mikrofonmembranen wurden dünne, stark gespannte Kautschuk- und Zellophanblätter verwendet. Die letzteren wurden durch Kathoden-

zerstäubung vergoldet¹⁾, doch ist dieser Belag auf Kautschuk nicht sehr haltbar. Statt seiner wurde auch durchscheinende Goldfolie aufgeklebt. Diese läßt sich vollkommen faltenfrei aufkleben, wenn man sie vorher auf Wasser legt, wo sie durch die Oberflächenspannung glatt gestreckt schwimmt.

Die Schaltung ist in Fig. 2 dargestellt. Die Wechselspannung wird einem Drehstromgenerator (50 Hz) entnommen und mit dessen Erregung reguliert. Die Hochspannung liefert ein Röntgentransformator (150/60000 Volt), sie wird gelegentlich mittels elektrostatischer Voltmeter, meistens aus der Primärspannung durch Multiplikation mit dem ermittelten Übersetzungsverhältnis bestimmt, da der Transformator ja leer läuft. Die Spannung für das Kompensationsgitter muß um $\frac{1}{4}$ Periode gegen die Hochspannung verschoben sein. Elektrostriktion wie auch das Kompensationsfeld bewirken eine Durchbiegung der Membran nach dem Kondensator. Wenn sich die Schwankungen beider Kräfte aufheben, d. h. die

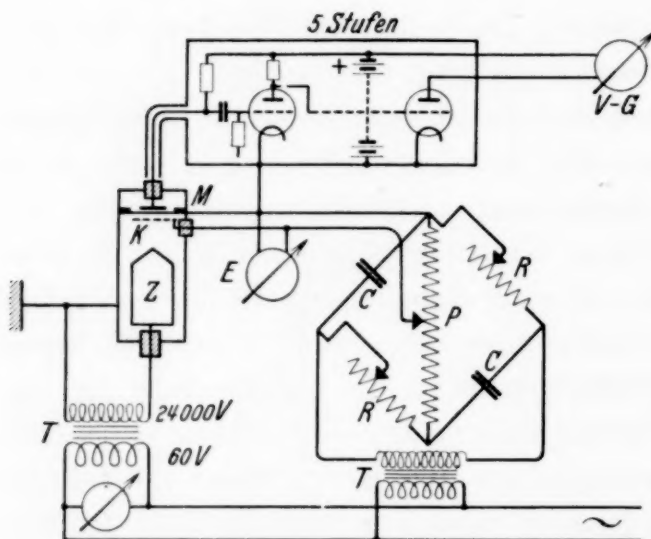


Fig. 2.

Kräfte sich zu einem konstanten Wert ergänzen sollen, so muß mit dem Höchstwert des Hauptfeldes ein Nullwert des Kompensationsfeldes zusammenfallen und umgekehrt (vgl. Fig. 3). Als Phasenschieber dient eine Brückenschaltung aus zwei Regulierwiderständen und Kondensatoren. Die eine Diagonale liegt über einen Isoliertransformator an der Generatorspannung, die mit dem Hauptfeld in Phase ist. Dann tritt an der anderen Diagonale bei geeigneter Einstellung der Widerstände eine gleich große, jedoch um $\frac{1}{4}$ Periode verschobene Spannung auf. Von dieser wird mittels eines hochohmigen Flüssigkeitspotentiometers die Kompensationsspannung abgezweigt und dem Gitter zugeführt. Sie wird direkt mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen (10 bis 500 Volt). Dieser Phasenschieber

¹⁾ Herrn Prof. Dr. L. Bergmann danken wir für die freundliche Unterstützung der Arbeit.

gibt die Möglichkeit, durch gleichzeitiges Ändern der mechanisch gekoppelten Widerstände die Phase der abgenommenen Wechselspannung kontinuierlich zu regeln, ohne daß sich deren Größe merklich ändert. Kompensiert wird durch abwechselndes Regulieren des Phasenschiebers und des Potentiometers, so lange, bis der Ausschlag des Vibrationsgalvanometers verschwindet. Die Phase bleibt dann für alle weiteren Messungen richtig.

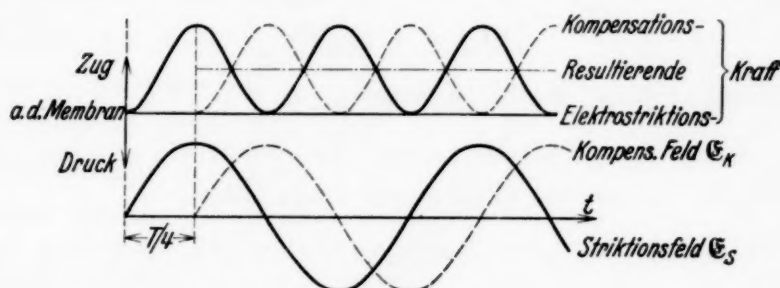


Fig. 3.

Die Gase wurden in handelsüblicher Reinheit aus Stahlflaschen entnommen. Untersucht wurde He, Ar, H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 und SO_2 . Nur das Helium war einer besonderen Reinigung unterzogen worden. Die Gase wurden durch ein mit P_2O_5 dicht erfülltes Rohr und durch Wattepfropfen geleitet und, falls erforderlich, mit flüssiger Luft ausgefroren, jedoch vor dem Einfüllen wieder angewärmt. Das Ausfrieren ergab keine Veränderung, die Gase waren also trocken. Das Meßgefäß wurde vielmals mit dem trockenen Gas bis etwa 20 Atm. langsam gefüllt und beinahe bis auf Atmosphärendruck entleert. Durch diese Art der Spülung werden auch die Luftreste mit hoher Vollkommenheit entfernt. Vorheriges Evakuieren ist überflüssig und wurde nur bei He und Ar angewandt, wo mit dem Spülgas gespart werden mußte. Die Druckmessung erfolgte mit technischen Metallmanometern (Bourdon-M.), die im Verlauf der Messungen mehrmals überprüft wurden. Elastische Nachwirkungen lassen sich bei diesen Instrumenten nicht ganz vermeiden. Das Manometer stand über einen „schalldichten“ Wattepfropfen (siehe S. 693) mit dem Kondensatorraum in dauernder Verbindung, konnte aber durch einen Hahn abgetrennt werden.

Das Ziel der Untersuchung waren nicht genaue Absolutwerte der DK., sondern die Prüfung der Methode hinsichtlich der Reproduzierbarkeit ihrer Resultate. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, deren Schwankungen die Dichtebestimmung um höchstens $\pm 1,5\%$ unsicher macht.

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse dient die Beziehung:

$$2 E_k^2 / d^2 \text{ Volt}^2 / \text{cm}^2 = 8 \pi \cdot 9 \cdot 10^4 \Delta p_0 \text{ dyn/cm}^2 = (\varepsilon - 1) \mathfrak{E}_s^2 V_c / V \text{ Volt}^2 / \text{cm}^2,$$

wobei E_k der Effektivwert der sinusförmigen Kompensationsspannung zwischen Membran und Netz, d deren Abstand (etwa 1 bis 3 mm), \mathfrak{E}_s die Feldamplitude im Kondensator und die übrigen Größen wie oben (S. 688 und 691) bezeichnet sind. Definitionsgemäß ist:

$$\mathfrak{E}_s^2 V_c = 4 \pi C_0 \Phi^2.$$

Zur Erprobung der Methode wurde:

1. die Beziehung zwischen der Elektrostriktion Δp_0 und Feldamplitude \mathfrak{E}_s bei mehreren konstanten Gasdichten,
2. die Beziehung zwischen Elektrostriktion Δp_0 und dem Gasdruck P bzw. der daraus errechneten Gasdichte ρ für konstante Feldstärke in geschlossenen Meßreihen ermittelt,
3. der Absolutwert von $\varepsilon - 1$ aus der Neigung dieser Kurve abgeleitet.

Die Feldabhängigkeit der Elektrostriktion soll (nach obger Gleichung) durch eine Proportionalität zwischen E_k und \mathfrak{E}_s darstellbar sein.

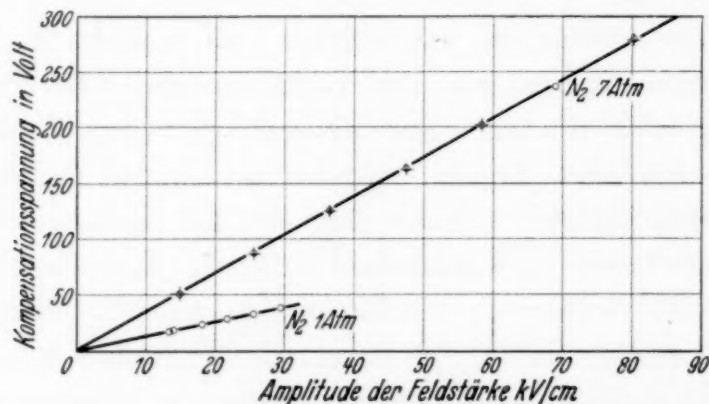


Fig. 4.

Dies wird in den Fig. 4, 5, 6 gezeigt. Zunächst sieht man den Grad der Reproduzierbarkeit der Elektrostriktionsmessungen, da die mit Ringen und Kreuzen bezeichneten Messungen verschiedenen Meßreihen angehören. Abweichungen von der durchgezogenen Geraden sind nicht zu erkennen, sie bleiben jedenfalls bis zu den höchsten Feldstärken (90 kV/cm) vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen. Bemerkenswert ist die Kurve für N_2 bei Atmosphärendruck, die bis 75% der Durchbruchfeldstärke ohne Andeutung irgendeiner Abweichung fortgeführt werden konnte. Dies steht im Gegensatz zu dem Resultat von Kliefoth, der schon bei 50%

der Durchbruchfeldstärke starke anomale Erhöhungen der Elektrostriktion über den anfangs normalen Verlauf fand. Durch die genaue Erfüllung der quadratischen Feldabhängigkeit der Elektrostriktionsamplituden ist dieselbe auch für die Momentanwerte sichergestellt, eine für die Anwendung der

Wechselfeldmethode wichtige Voraussetzung, da ohne dieselbe aus dem Versuch nicht die direkte Beziehung zwischen Feld und Elektrostriktion erkannt werden könnte.

Die Dichteabhängigkeit der Elektrostriktion bei konstanter Feldamplitude soll durch eine Proportionalität zwischen E_k^2 und ρ darstellbar sein, solange $\partial \epsilon / \partial \rho = (\epsilon - 1) / \rho = \text{konst.}$ ist. Das Ergebnis zeigen die Fig. 7 bis 11. Als Abszisse ist die Dichte ρ aufgetragen; als Einheit dient die Dichte bei Atmosphärendruck und der jeweiligen Versuchstemperatur. Die Berechnung erfolgt mittels

der van der Waalsschen Gleichung¹⁾ aus dem unmittelbar abgelesenen Druck. Bei H_2 , He und Ar liegen die Meßwerte tatsächlich auf einer Geraden, die durch den Ursprung geht. Deren Neigung entspricht dem theoretisch erwarteten Wert sehr gut, wie weiter unten ausgeführt wird. Hingegen ist bei N_2 , O_2 , besonders bei CO_2 und SO_2 mit wachsendem

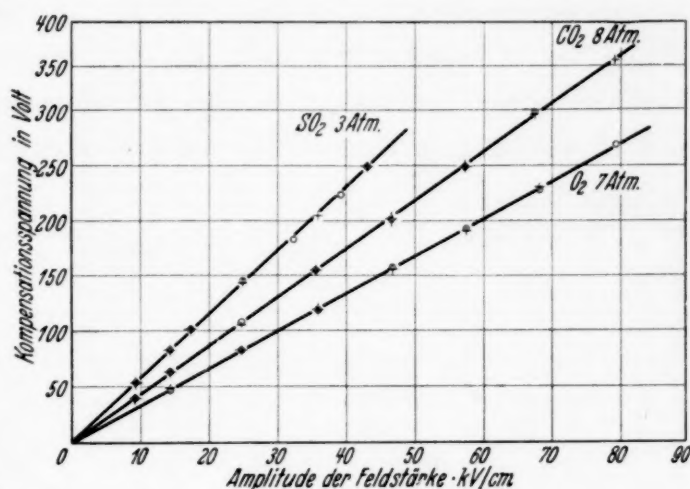


Fig. 5.

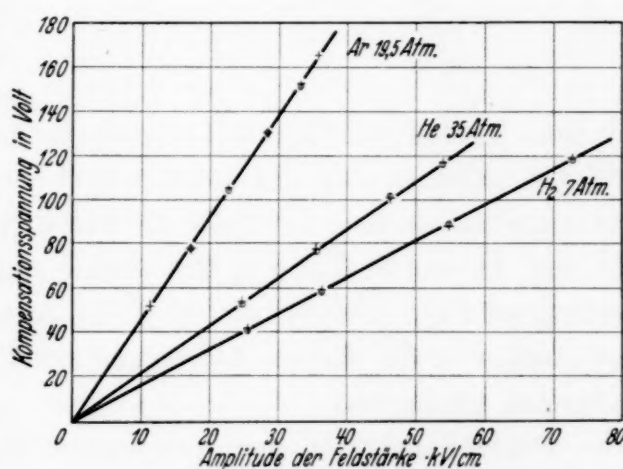


Fig. 6.

¹⁾ Zur Berechnung der Gasdichte aus dem Druck wurden vergleichsweise auch die unmittelbaren Messungen der Abweichung vom Boyleschen Gesetz herangezogen, und zwar für CO_2 die Messungen von Amagat und für die übrigen Gase die Arbeit von L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **23**, 77, 1924. Bei CO_2 hat die Temperatur über 30 atm. einen so großen Einfluß auf die Umrechnung, daß dieselbe dort unsicher ist.

Druck eine Abweichung¹⁾ im Sinne eines zu großen Effektes vorhanden; trotzdem geht die Anfangstangente der Kurve durch den Ursprung und hat die erwartete Neigung (siehe S. 701). Die zusätzliche Kontraktion wächst etwa quadratisch mit der Dichte. Die Abwesenheit der Abweichungen bei den erstgenannten drei Gasen macht das Vorhandensein systematischer Fehler — Abweichungen von der Voraussetzung des quasistationären Verhaltens der Gasfüllung — sehr unwahrscheinlich. Ar und C₂ stehen sich in akustischer Hinsicht so nahe, daß das unterschiedliche Verhalten

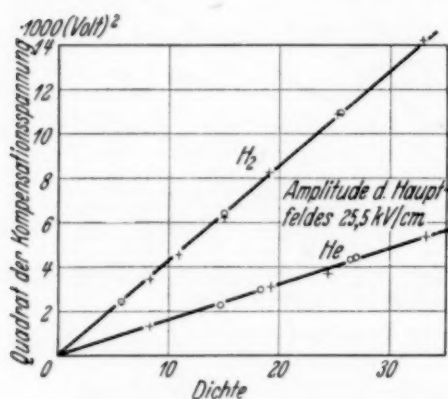


Fig. 7.

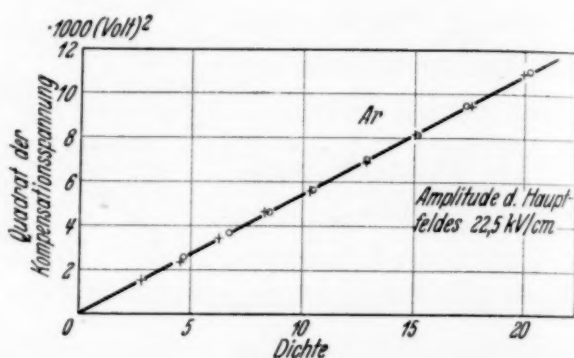


Fig. 8.

aus diesem Gesichtspunkt nicht verständlich wäre. Diese Messungen wurden mit verschiedenen Mikrofonen und bei verschiedenen Feldstärken mit übereinstimmendem Ergebnis mehrfach wiederholt. Die Meßreihe an He und Ar wurde dagegen nur einmal ausgeführt. Die Punkte der Meßreihe von SO₂ (Fig. 9), die bloß bis zum Sättigungsdruck reichen, streuen stark, weil die relative Ablesegenauigkeit des Manometers in diesem Druckbereich gering war.

Die Feldabhängigkeit der Kompensationsspannung bei konstantem Druck verläuft auch bei jenen Gasen und Drucken, bei denen bereits eine anomale zusätzliche Kontraktion stattfindet, vollkommen geradlinig durch den Ursprung, d. h. der Gesamteffekt wächst genau quadratisch mit dem Feld. Da dies auch für die normale Elektrostriktion gilt, wächst auch die Differenz beider, die zusätzliche Kontraktion quadratisch mit der Feldstärke. Die Genauigkeit dieser Feststellung ist natürlich im Verhältnis des anomalen zum normalen Effekt kleiner.

¹⁾ Bei CO₂ von 20 Atm. ist die relative Abweichung etwa ebenso groß wie die relative Abweichung der Gasdichte von realem und idealem Gas gleichen Druckes. Bei O₂ und N₂ ist sie erheblich größer. Es ist daher ausgeschlossen, die Abweichung des Elektrostriktionseffektes auf Unsicherheiten der Umrechnung von Gasdruck auf Gasdichte zurückzuführen; das gleiche gilt für CO₂ unter 30 Atm.

Um zu entscheiden, ob es sich um einen Oberflächeneffekt, etwa feldabhängige Adsorption an den Elektroden handelt, wurde das Verhältnis von Kondensatoroberfläche und Volumen variiert. Durch Austausch der Innenelektroden wurden Elektrodenabstände von 2, 4 und 8 mm hergestellt und jedesmal die Druckabhängigkeit bei CO_2 untersucht. Der Kurvenverlauf war in allen drei Fällen derselbe, das Verhältnis der zusätzlichen zur normalen Elektrostriktion das gleiche. Demnach handelt es sich um einen Volumeneffekt. Ein Adsorptionsvorgang an der Oberfläche könnte aber in dem Maße, als er trägt, bei der Wechselfeldmethode unmerklich bleiben, trotzdem aber bei den statischen Versuchen von Kliefoth in Erscheinung getreten sein und dort die mit wachsender Feldstärke unverhältnismäßig steigende Kontraktion durch feldabhängige Adsorption bewirkt haben.

Bei der Reihe N_2 , O_2 , CO_2 und SO_2 wächst die Anomalie etwa in dem Maße, als die van der Waalsschen Konstanten zunehmen und man könnte an deren Beeinflussung durch das Feld denken. Diese Reihe wird aber von Argon unterbrochen, welches dem Sauerstoff hinsichtlich der van der Waalsschen Konstanten nahesteht.

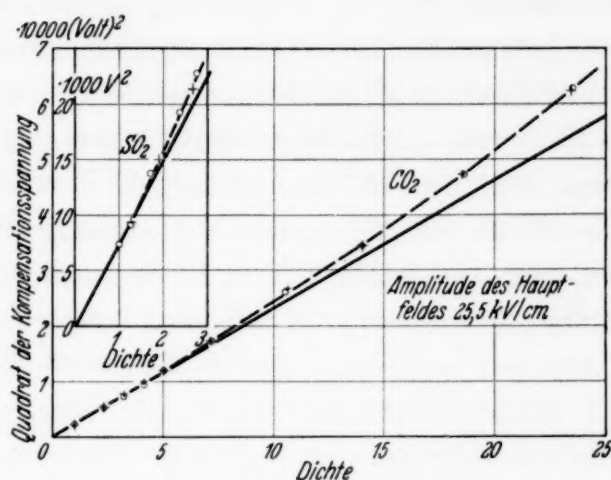


Fig. 9.

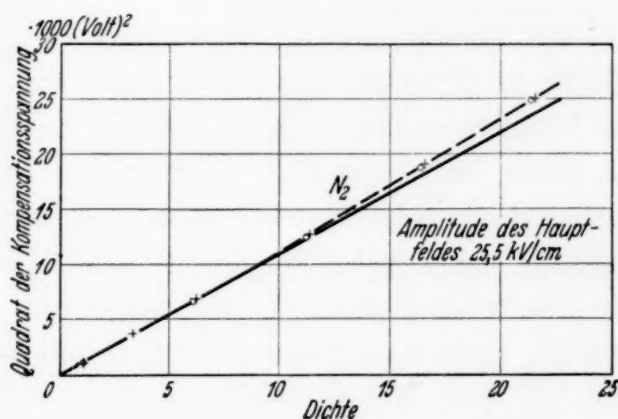


Fig. 10.

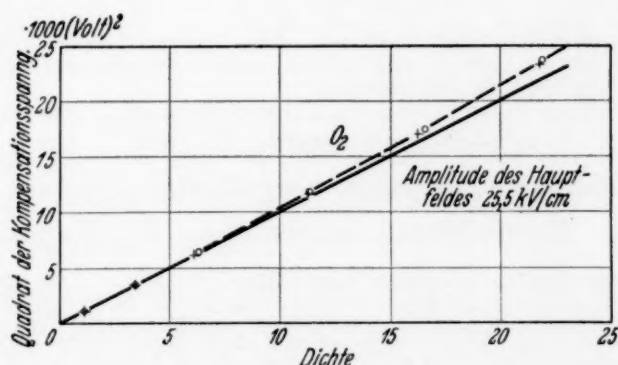


Fig. 11.

Nach der thermodynamischen Ableitung würde bei Erfüllung der auf S. 688 genannten Voraussetzungen aus dieser Anomalie ein Rückschluß auf die Dichteabhängigkeit der DK. folgen. $(\epsilon - 1)$ muß ebenfalls mit der Dichte etwas rascher als proportional, nach einem quadratischen Zusatzglied, wachsen, welches aber relativ nur halb so groß wie das des Effektes ist. Die bisherigen Versuche an den genannten Gasen schließen zwar nicht jede Krümmung der DK.-Kurve aus, legen sie aber kaum nahe. Die durch die Clausius-Mosottische Theorie geforderte Krümmung hat zwar den richtigen Sinn, ist aber mehr als zehnmal zu klein. Hingegen fanden Zahn¹⁾ und Wolf²⁾ bei Wasserdampf schon bei Drucken unter 1 Atm. starke Krümmungen im obigen Sinne, ja geradezu Knicke im Verlauf der Dichteabhängigkeitskurve der DK., deren Lage vom Elektrodenabstand abhängt. Zahn bringt dies zwar mit Adsorptionserscheinungen an der Oberfläche in Zusammenhang, Wolf findet aber, daß dem der Verlauf der Kurven widerspricht.

Zur Bestimmung der Absolutwerte von $(\epsilon - 1)$ werden die bei verschiedenen Drucken erhaltenen Werte auf den Normaldruck 1 Atm. und die Versuchstemperatur reduziert und gemittelt. Geometrisch gesprochen ist dieser Mittelwert der Neigung der Druckabhängigkeitsgeraden proportional und beim Vorhandensein einer Anomalie wurde jene der Anfangstangente der Druckabhängigkeitskurve herangezogen. Zur Bestimmung der Vakuumkapazität C_0 des wirksamen Kondensatorvolumens wurde dasselbe nach sorgfältiger Reinigung mit einem Normalelektrolyt gefüllt und in der Kohlrausch-Brücke die Widerstandskapazität gemessen. Hieraus folgt die gesuchte elektrostatische Kapazität³⁾. Nach keinem anderen Verfahren kann man die Kapazität des Gasraumes und der isolierten Durchführung trennen. Das Gesamtvolumen V wurde durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt.

Vergleichsweise wurde C_0 und V auch graphisch durch Entwurf des Feldbildes in einem vergrößerten Schema bestimmt, wobei diesem nur die Randwirkung entnommen, die Kapazität des Zylinderraumes aber aus dessen Radien berechnet wurde. Da hier die Dicke des Kondensatorraumes als Differenz zweier Längen eingeht, ist diese Kapazitätsbestimmung mindestens mit 2% Unsicherheit behaftet. Die auf diesem Wege ermittelten Werte von $\epsilon - 1$ sind im Verhältnis 1/1,04 kleiner wie die ersten.

¹⁾ C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 329, 1926. — ²⁾ K. Wolf, Ann. d. Phys. (4) **83**, 884, 1927. — ³⁾ F. Kohlrausch, Verh. d. D. Phys. Ges. 4, 151, 1906.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte der DK. im Vergleich mit den äußersten Werten der Literatur, die auf dem Wege der Kapazitätsmessung erhalten wurden. Die Übereinstimmung ist gut. Die Genauigkeit der Absolutwertbestimmung ließe sich durch bessere mechanische Ausführung des Apparates und bessere Druck- und Temperaturbestimmung erheblich steigern. Die aus der geschätzten Unsicherheit der einzelnen Bestimmungsstücke abgeleiteten Fehlergrenzen sind angegeben. Die relativen Elektrostriktionsmessungen haben aber eine viel höhere Genauigkeit, da hier die Apparatkonstanten nicht eingehen. Die Reproduzierbarkeit ein und derselben mehrmals hintereinander ausgeführten Kompensationseinstellung bleibt innerhalb von $\pm 1\%$.

Tabelle 1.

| Gas | $(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$ beobachtet | $(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$ nach Literaturangaben |
|------------------------|--|---|
| CO ₂ . . . | 973 $\pm 2\%$ | 946 ¹⁾ —989 ²⁾ |
| N ₂ | 614 ± 2 | 555 ³⁾ —606 ²⁾ |
| O ₂ | 555 ± 2 | 507 ³⁾ —547 ²⁾ |
| H ₂ | 275 ± 3 | 263 ³⁾ —282 ²⁾ |
| Ar | 574 ± 2 | 560 ⁴⁾ |
| He | 93 ± 3 | 74 ⁵⁾ |

Im nachstehenden folgt eine Zusammenstellung von systematischen Fehlerquellen und Maßnahmen zu ihrer Verhütung.

Eine geringe Urüchtigkeit zwischen dem Meßraum vor, und dem Ausgleichsraum hinter der Membran, hat bei Atmosphärendruck zwar keinen Einfluß auf das Ergebnis, bewirkt aber bei höheren Dichten eine mit dem Gasdruck wachsende Verkleinerung des Resultates, so daß die Druckabhängigkeitskurven der Elektrostriktion nach der Abszissenachse gekrümmt erscheinen. Gleichzeitig tritt aber auch eine mit dem Gasdruck wachsende Phasenverschiebung auf, die ein empfindliches Kriterium für das Vorhandensein dieses Fehlers darstellt, denn sie tritt schon auf, bevor die Fälschung des Resultates merklich wird.

Die folgende Erklärung einer weiteren Fehlerquelle stellt das Ergebnis einer theoretischen Betrachtung über das Verhalten von Kompensationsmikrophonen in hochkomprimierten Gasen dar⁶⁾, welches hier ohne Be-

¹⁾ L. Boltzmann, Pogg. Ann. **155**, 403, 1875. — ²⁾ H. Rohmann, Diss. Straßburg 1910. — ³⁾ E. C. Fritts, Phys. Rev. (2) **23**, 345, 1924. — ⁴⁾ Aus dem Brechungsexponenten berechnet. — ⁵⁾ E. Hochheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 446, 1908. — ⁶⁾ Demnächst erscheinende Abhandlung von J. Jaumann.

gründung mitgeteilt werden soll, das aber durch zahlreiche diesbezügliche Versuchsreihen mit den verschiedensten Mikrophonmembranen, zum Teil quantitativ, bestätigt wurde. Zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse genügte es, die Elastizität der Gase zu betrachten und ihre Masse zu vernachlässigen. D. h. der Verlauf der Gasbewegungen kann quasistationär angenommen werden, während die Membranbewegung dynamisch behandelt wird. Diese Einschränkung läßt sich mit der gegen die Gefäßabmessungen sehr großen Schallwellenlänge bei der Versuchsfrequenz (100 Hz) begründen, da die Ausbildung von Resonatorräumen Helmholtzscher Art, deren Eigenwellenlänge groß gegen ihre Abmessungen sind, bei der Konstruktion sorgfältig vermieden wurde. Die Berechtigung dieser Annahme ergab ein vergleichender Versuch mit 50 und 700 Hz. Selbst bei dieser viel höheren Frequenz erhielt man noch ein übereinstimmendes Resultat.

Nach dieser Betrachtung entsteht durch das in dem Ausgleichsraum hinter der Membran abgeschlossene Gasvolumen ein Fehler, wenn die Membran „relativ schlaff“ ist, d. h. wenn ihre Richtkraft kleiner wie die des Gaspolsters wird. Dann genügen ganz geringe Unterschiede in der Verteilung des Elektrostriktionsdruckes und der Kompensationskräfte um die Membran zu beträchtlichen *Partialschwingungen* zu veranlassen. Während der Elektrostriktionsdruck bei Annahme quasistationärer Gas-schwingungen gleichmäßig über die Membran verteilt ist, streut das Kompensationsfeld vom Netz zum Distanzring, wodurch es am äußersten Rand der Membran etwas schwächer ist. Es muß vorausgeschickt werden, daß die verwendeten Membranen an sich so straff sind, daß ihre Eigenfrequenzen weit über der Versuchsfrequenz liegen, und die sich deshalb bei Atmosphärendruck vollkommen quasistationär bewegen. Solange sie dies tun, verhalten sie sich mehr oder weniger wie ein starrer Kolben, an dem sich die Mittelwerte¹⁾ beider Kraftverteilungen, unabhängig von der Gleichförmigkeit das Gleichgewicht halten. Diese Vorstellung liegt auch dem Prinzip des Kompensationsmikrophons zugrunde. Eventuelle Ungleichförmigkeiten beeinflussen das Resultat nur soweit, als sich der tatsächliche Mittelwert von dem berechneten konstanten Idealwert unterscheidet, was leicht mit hinreichender Genauigkeit zu vermeiden ist.

Die Steifheit des Gaspolsters steigt proportional mit dem Druck und bewirkt dadurch zunächst eine beträchtliche Verminderung der Mikrophonempfindlichkeit mit wachsendem Druck, die stets beobachtet wurde. Aus ihr gewinnt man ein verlässliches Urteil über das Verhältnis der Richt-

¹⁾ Bei der Membran etwa die Koeffizienten erster Ordnung in der Entwicklung nach Besselschen Funktionen.

kräfte, und kann feststellen, ob die Membran im Sinne der Theorie als „relativ schlaff“ zu bezeichnen ist.

Die Richtkraft des Gaspolsters und die Empfindlichkeitsabnahme betrifft aber nur die *Grundschwingung*, welche mit Volumenänderungen des Ausgleichsraumes verbunden ist. Für die Oberschwingungen der Membran übt das Gaspolster keine Richtkraft aus, weil sie das abgeschlossene Volumen nicht oder wenig variieren. Die Empfindlichkeit für die Erregung zu Partialschwingungen sinkt also nicht. Aber noch mehr: Das Vorhandensein der Grundschwingung allein zieht bei Anwesenheit eines steifen Gaspolsters schon zwangsläufig Oberschwingungen nach sich. Die durch die Grundschwingung im Ausgleichsraum erregten Druckschwankungen sind gleichmäßig über die Membran verteilt. Eine derartige Störungsfunktion regt aber auch die Oberwellen an; Grund und Oberschwingungen sind hier durch das Gaspolster gekoppelt.

Die Partialschwingungen wirken nun auf die Kondensatorelektrode ebenso ein wie die eigentlichen Grundschwingungen, deren Verschwinden immer noch richtig das Gleichgewicht angeben würde. Beide Schwingungen heben sich in ihrer Wirkung auf, und es wird der Zustand der Kompensation vorgetäuscht, obwohl die Grundschwingung der Membran noch vorhanden ist, die Mittelwerte der Kräfte sich nicht das Gleichgewicht halten.

Das Vorhandensein der Grundschwingung bei diesem Zustand bewirkt nach dem Vorhergehenden allein schon Partialschwingungen. Die von der primär *auslösenden* Ungleichförmigkeit der Kraftverteilungen erregten Oberwellen können dagegen sogar verschwindend klein bleiben. Mit Resonanzerscheinungen hat aber dieser Schwingungsvorgang, der ja mit der Versuchsfrequenz von 100 Hz verläuft, nichts zu tun, da alle Eigenfrequenzen weit darüber liegen.

Der Fehler bewirkt stets eine Verkleinerung des Resultats, die mit dem Druck wächst und unter den vorliegenden Verhältnissen meist erst über 10 Atm. merklich wurde. Die Druckabhängigkeitskurven der Elektrostriktion erscheinen mehr oder weniger zur Abszissenachse gekrümmt, gleichzeitig tritt eine Phasenänderung auf. Der relative Fehler hängt bei gegebener Ungleichförmigkeit nur von dem Verhältnis der Richtkräfte der Membran und des Gaspolsters ab. Die relative Schlaffheit ist bei konstanter Membranspannung der dritten Potenz des Durchmessers und dem Gasdruck gerade, dem Ausgleichsvolumen jedoch verkehrt proportional. Deshalb wurde außer dem normalen Mikrophon von 40 mm Durchmesser auch eins von 25 mm verwandt, das natürlich viel weniger empfindlich ist.

Bei Anwendung von stark gespannten Zellophanmembranen (Grundschwingung 800 bis 1200 Hz) sind die Resultate auch bei den höchsten angewandten Drucken (50 Atm.) unabhängig von der Membranspannung und auch vom Membrandurchmesser. Die Phasenänderung verschwindet ebenfalls, wodurch die Abwesenheit des Fehlers sichergestellt ist. Die gleichzeitig beobachtete Empfindlichkeitsverminderung unter Druck gibt das Verhältnis der Richtkräfte an, so daß es bei jeder weiteren Membran genügt, festzustellen, ob der Empfindlichkeitsverlust das in dieser Weise ermittelte zulässige Maß nicht übersteigt.

Um jeden Einfluß der Fehlerquelle auf den Druckverlauf der Elektrostriktion auszuschließen, wurden möglichst rasch hintereinander mit derselben Membran die zwei zu vergleichenden Gase untersucht. Als Vergleichsgas diente Wasserstoff, der keine Anomalie im Druckverlauf hat. Um endlich die geringe Anomalie bei Stickstoff ganz sicher zu stellen, wurde er unmittelbar mit Argon verglichen, das ihm hinsichtlich der Dichte so nahe steht, daß auch die akustischen Verhältnisse in der Apparatur völlig gleich waren; trotzdem blieb bei letzterem die Anomalie aus.

Die obigen zwei Fehler traten nur bei hohen Drucken auf, der folgende ist dagegen vom Druck unabhängig. Er entsteht durch die Verwendung nichtsinusförmiger Wechsellspannungen. Solange die Kompensationsspannung denselben zeitlichen Verlauf hat wie jene im Kondensator, kann kein Fehler eintreten, wenn man die abgelesenen Effektivwerte in derselben Weise benutzt wie bei Sinusspannung. Nun wird aber durch die Phasendrehvorrichtung die Kompensationsspannung verzerrt, indem die relative Phasenlage der Oberwellen gegen die Grundwelle geändert wird. Vollständige Kompensation ist jetzt nur möglich, weil man einen auf die doppelte Maschinenfrequenz abgestimmten Indikator benutzt. Zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufes beider Kräfte werden die Spannungen in Fourier-Reihen zerlegt und diese quadriert. Kräfte doppelter Grundfrequenz werden zunächst von den Grundwellen $a_1^2/2$ des Kompensations- und des Elektrostriktionsfeldes hervorgerufen. Dazu aber kommen noch die beim Quadrieren der Fourier-Reihen gebildeten Kombinationsglieder, und zwar die Differenztöne zwischen der dritten und ersten, vierten und zweiten, fünften und dritten usw. Oberwelle mit den Amplituden $a_3 a_1/2$, $a_4 a_2/2$, $a_5 a_3/2$. Abgelesen kann hingegen nur der Effektivwert werden $\sqrt{1/2 (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + \dots)}$, der von den Oberwellen sehr viel weniger abhängt, dessen Quadrat jedenfalls aber kein Maß für die tatsächlich auftretenden Kräfte von doppelter Grundfrequenz

ist und daher falsche Resultate liefert. Der größte Teil dieses Fehlers wird durch den Differenzton zwischen der dritten Oberwelle und der Grundschwingung mit der Amplitude $a_1 a_3 / 2$ verursacht, der in der Oberwellenamplitude von erster Ordnung ist, während alle anderen Ausdrücke darin quadratisch sind.

Bei Verwendung einer Mittelfrequenzmaschine mit mangelhaft sinusförmigem Spannungsverlauf wurden Abweichungen des Absolutwertes bis zu 20 % beobachtet, die verschwanden, sobald man zwischen die Maschine und die Apparatur eine Siebkette schaltete, welche die Oberwellen beseitigt.

Die Spannung des 50 Hz-Drehstromgenerators, mit dem alle Messungen ausgeführt wurden, war hingegen so sinusförmig, daß eine Siebung keinen Einfluß hatte. Es liegt im Wesen jedes Drehstromgenerators, daß die dritte Oberwelle in der Leerlaufspannung verschwindet. Die technischen eisen-geschlossenen Transformatoren der Anordnung können die Spannungskurve nicht verzerren, es sei denn, daß man sie im Eisen sehr überlastet.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer danken wir für sein Interesse und die Förderung, die er der Arbeit durch seinen Rat und die Bereitstellung der Mittel zuteil werden ließ.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1934.

Die Transportphänomene in einem ionisierten Gas.

Von **R. C. Majumdar**¹⁾ in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1934.)

Das Problem der Transportphänomene in einem Maxwellschen Gas ist schon von Chapman²⁾ und Enskog³⁾ sehr ausführlich behandelt worden. Kürzlich hat Kothari⁴⁾ dieses Problem auf das Fermi-Dirac-Gas erweitert. Alle diese Arbeiten beruhen mehr oder weniger auf klassischen Methoden und sind nicht ganz einwandfrei. Ohne bei Erörterung dieser Arbeiten auf Einzelheiten einzugehen, wird in der vorliegenden Arbeit dieses Problem quantenmechanisch nach Verfahren⁵⁾, die sehr eng an die Arbeiten über Metallphysik anschließen, untersucht. In dem ersten Abschnitt wird die allgemeine Methode zur Behandlung eines solchen Problems entwickelt; in dem zweiten werden die Formeln für die Transportphänomene im einzelnen aufgestellt. Der letzte Abschnitt bringt die Anwendung dieser Formeln auf die Astrophysik.

I. Im allgemeinen nehmen wir an, daß das Gas aus freien Elektronen und Ionen, im bestimmten ionisierten Zustand, besteht. Die Elektronen, die je nach den Umständen entartet oder nicht entartet sein können, werden durch ebene Wellen mit der Wellenzahl \vec{k} dargestellt, während die Ionen, die im nicht entarteten Zustande sind, die Wellenzahl \vec{l} haben. Dabei sollen alle relativistischen Effekte vernachlässigt werden. Außer der ungeordneten Bewegung der Elektronen und Ionen soll eine Strömung des Gases mit der Wellenzahl \vec{k}^0 (nur in formaler Weise eingeführt) existieren. Ein solches Gas verhält sich bekanntlich wie eine Flüssigkeit, auf die sich die Gleichungen der Hydrodynamik anwenden lassen

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{h}{m} \sum_{\mu} \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} (\rho k_{\mu}^0) = 0 \quad (\text{Kontinuitätsgleichung}). \quad (1)$$

$$\rho \left[\frac{h}{m} \frac{d}{dt} + \frac{h^2}{m^2} \sum_{\mu} k_{\mu}^0 \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} \right] k_v^0 = \rho X_v - \sum_{\mu} \frac{\partial P_{\mu v}}{\partial x_{\mu}} \quad (\text{Bewegungsgleichung}). \quad (2)$$

¹⁾ Sir Rash Behari Ghose Travelling Fellow of Calcutta University. —

²⁾ S. Chapman, Phil. Trans. (A) **216**, 279, 1915; (A) **217**, 115, 1916; (A) **217**, 189, 1917; Monthly Notices **82**, 292, 1922; **89**, 55, 1929; J. H. Jeans, The dynamical theory of Gases, besonders Chapter VIII, Fourth Edition, 1925. — ³⁾ D. Enskog, Inaug.-Dissertation, Upsala 1917. — ⁴⁾ D. S. Kothari, Phil. Mag. **13**, 361, 1932; Monthly Notices **93**, 61, 1932; E. A. Uehling u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **43**, 552, 1933. — ⁵⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928; R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930; siehe besonders L. Nordheim, ebenda **9**, 607, 1931.

Die Summation von μ, ν läuft stets von 1 bis 3. Ferner bedeuten

$$\left. \begin{aligned} \vec{k}^0 &= \frac{m \vec{v}^0}{h}; & \vec{v}^0 &= \text{Geschwindigkeit der Strömung,} \\ \vec{k} &= \frac{m \vec{v}}{h}; & \vec{v} &= \text{Geschwindigkeit der Elektronenbewegung} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und der Drucktensor

$$P_{\mu\nu} = e \frac{h^2}{m^2} \overline{K_\mu K_\nu}, \quad \vec{K} = \vec{k} - \vec{k}^0. \quad (4)$$

An dieser Stelle müssen wir über die Ursache der freien Elektronen in einem solchen Gas sprechen. Bekanntlich kann in einem Metallkristall jedes Elektron als „frei“ angesehen werden, weil dort wegen der regelmäßigen Anordnung der Ionen jedes Elektron, gebunden oder frei, durch den ganzen Metallraum laufen kann. Aber hier ist die Sachlage ganz anders. Wegen der unregelmäßigen Anordnung der Ionen dürfen nicht alle Elektronen als frei betrachtet werden. Die freien Elektronen sind entweder durch die Temperatur oder durch die Druckionisation entstanden, die Ionisationsgrade sind demnach zu bestimmen; nämlich im ersten Falle, wenn die Elektronen nicht entartet sind, durch die Sahasche Gleichung, und im zweiten, wenn die Elektronen entartet sind, etwa durch die von uns¹⁾ schon vorgeschlagene Methode. Die Temperatur hat im letzten Falle nur insofern Einfluß, daß sie bestimmt, ob das System entartet ist oder nicht.

Die Verteilungsfunktion für die Elektronen, wenn kein äußeres Feld existiert, ist gegeben durch

$$f_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{U/kT} + 1}, \quad (5)$$

wo

$$U = \frac{h^2}{2m} \sum_{\mu} (k_{\mu} - k_{\mu}^0)^2 \quad (6)$$

ist, und gleich der kinetischen Energie

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} \sum_{\mu} k_{\mu}^2 \quad (7)$$

des Elektrons, wenn keine Strömung vorhanden ist.

¹⁾ D. S. Kothari u. R. C. Majumdar, Astr. Nachr. **244**, 65, 1931; K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **29**, 701, 1927; H. Margenau, Phys. ZS. **31**, 540, 1930.

Unter dem Einfluß eines äußeren Feldes läßt sich die verallgemeinerte Boltzmannsche Gleichung¹⁾ folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{e}{h} \sum_{\mu} X_{\mu} \frac{\partial f}{\partial k_{\mu}} + \frac{h}{m} \sum_{\mu} k_{\mu} \frac{\partial f}{\partial x_{\mu}} &= \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} \\ &= \iint [\omega(\vec{k}' \vec{k} \vec{l}' \vec{l}) f' (1-f) f_l (1-f_l) \\ &\quad - \omega(\vec{k} \vec{k}' \vec{l} \vec{l}') f (1-f') f_l (1-f'_l)] d\Phi_{k'} d\Phi_{l'}, \\ d\Phi_k &= dk'_1 dk'_2 dk'_3; \quad d\Phi_l = dl'_1 dl'_2 dl'_3. \end{aligned} \quad (8)$$

Hierin bedeuten:

$$f = f_0 + f_1; \quad X = \text{der gesamten Kraft.} \quad (9)$$

Die vom Feld erzeugte Verteilungsfunktion ist $f_1 \ll f_0$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Übergang $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ des Elektronenzustandes und $\vec{l} \rightarrow \vec{l}'$ des Ionenzustandes sind

$$\omega(\vec{k} \vec{k}' \vec{l} \vec{l}') = |V_{\vec{k} \vec{k}' \vec{l} \vec{l}'}|^2 \frac{\partial}{\partial t} \frac{4 \sin^2 \frac{\pi}{h} (E - E') t}{(E - E')^2}, \quad (10)$$

wobei E und E' die Energien des Gesamtsystems vor und nach dem Prozeß und $V_{\vec{k} \vec{k}' \vec{l} \vec{l}'}$ die zugehörigen Matrixelemente der Störungsenergie sind.

Wir führen nun die spezielle Annahme ein, daß die Stöße zwischen Elektronen und Ionen elastisch verlaufen. Wenn wir ferner die Wechselwirkung zwischen den Elektronen miteinander vernachlässigen, dann reduziert sich die Gleichung (8) mit Hilfe von (1), (2) und (5) für den stationären Fall auf

$$\begin{aligned} -\frac{h}{m} \frac{\partial f_0}{\partial U} \left[-e \sum_{\mu} X_{\mu} k_{\mu} + \frac{kT}{A} \sum_{\mu} k_{\mu} \frac{\partial A}{\partial x_{\mu}} + \frac{U}{T} \sum_{\mu} k_{\mu} \frac{\partial T}{\partial x_{\mu}} \right. \\ \left. + \frac{h^2}{2m} \sum_{\mu, \nu} (k_{\mu} k_{\nu} - \frac{1}{3} k^2 \delta_{\mu \nu}) \left(\frac{\partial k_{\mu}^0}{\partial x_{\nu}} + \frac{\partial k_{\nu}^0}{\partial x_{\mu}} \right) \right] \\ = n^+ \iiint \omega(\vec{k} \vec{k}') [f'_1 - f_1] dk'_1 dk'_2 dk'_3. \end{aligned} \quad (11)$$

Hierin sind die Glieder, die quadratisch in k^0 sind, vernachlässigt. Ferner bedeuten n^+ = die Anzahl der Ionen in Volumeneinheit und

$$\delta_{\mu \nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu. \end{cases}$$

¹⁾ S. Kikuchi u. L. Nordheim, ZS. f. Phys. **60**, 652, 1930.

Um die Lösung in (9) bestimmt zu machen, müssen wir annehmen, daß die Größen \vec{k}^0, n, T in (9) dieselbe physikalische Bedeutung haben müssen wie im stationären Zustand, wenn $f_1 = 0$ ist. Die Bedingungen dafür sind

$$\left. \begin{aligned} \int k_\mu f_1 dk_1 dk_2 dk_3 &= 0; & \mu &= 1, 2, 3, \\ \int f_1 dk_1 dk_2 dk_3 &= 0; & \int k^2 f_1 dk_1 dk_2 dk_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Man kann sofort zwei partikuläre Lösungen von (11) angeben. Die allgemeine Lösung ist dann eine lineare Kombination dieser beiden. Zur Aufstellung der ersten partikulären Lösung machen wir nun wie gewöhnlich den Ansatz

$$f_1 = k_1 \chi(\kappa), \quad (13)$$

wo $\chi(\kappa)$ nur von dem Betrag von k abhängt. Durch Einsetzen dieses Ansatzes und mit Hilfe der folgenden Transformationen

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k \cos \vartheta, & k'_1 &= k' \cos \vartheta', \\ \cos \vartheta' &= \cos \Theta \cos \vartheta + \sin \Theta \sin \vartheta \cos \alpha, \\ dk'_1 dk'_2 dk'_3 &= k'^2 \sin \Theta d\Theta d\alpha dk' \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

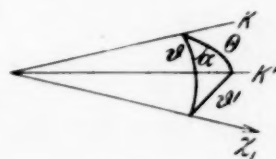


Fig. 1.

erhalten wir für die rechte Seite der Gleichung (11)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} = 2\pi n^+ \iint \omega(\vec{k}, \vec{k}') \chi(\kappa) [\cos \Theta - 1] \cos \vartheta k^3 dk \sin \Theta d\Theta. \quad (15)$$

Ersetzen wir nun in (15) $\omega(\vec{k}, \vec{k}')$ durch seinen Wert (10) und führen ε als neue Variable durch die Beziehung (7) ein, so läßt sich die Gleichung (15) in der folgenden Form schreiben:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} = \frac{\partial}{\partial t} \int \Phi(\varepsilon, \varepsilon') 4 \frac{\sin^2 \frac{\pi}{h} (\varepsilon - \varepsilon') t}{(\varepsilon - \varepsilon')^2} d\varepsilon.$$

Die Integration ist ausführbar mit Hilfe der Transformation

$$\pi \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{h} t = \xi.$$

Hieraus folgt

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} = \frac{4\pi}{h} \Phi(\varepsilon) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = \frac{4\pi^2}{h} \Phi(\varepsilon),$$

wobei unter $\Phi(\varepsilon)$ der Wert von Φ an der Resonanzstelle $\varepsilon = \varepsilon'$ zu verstehen ist. Also:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} = - \frac{8\pi^3 m}{h^3} \chi(\kappa) n^+ k^2 \cos \vartheta \int |V_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2 (1 - \cos \Theta) \sin \Theta d\Theta \quad (16)$$

$$= - \chi(\kappa) k_1 \Delta_1,$$

$$\Delta_1 = \frac{32\pi^3 m}{h^3} n^+ k \int |V_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2 \sin^3 \Theta / 2 \cos \Theta / 2 d\Theta. \quad (17)$$

Wir machen nun den zweiten Ansatz zur Lösung der Gleichung (11), nämlich

$$f_1 = (k_1^2 - \frac{1}{3} k^2) \chi(\kappa). \quad (18)$$

Dann ergibt sich ganz ähnlich wie früher nach einer kurzen Umformung

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} &= \pi n^+ \int \int \omega(\vec{k}, \vec{k}') k^2 (k^2 - 3k_1^2) \chi(\kappa) \sin^3 \Theta d\Theta dk, \\ &= -3n^+ \chi(\kappa) (k_1^2 - \frac{1}{3} k^2) \Delta_2, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$$\Delta_2 = \frac{4\pi^3 m}{h^3} n^+ k \int |V_{\vec{k}, \vec{k}'}|^2 \sin^3 \Theta d\Theta. \quad (20)$$

Durch Kombination von (13)

$$[f_1 = k_\mu \chi(\kappa), \mu = 1, 2, 3]$$

und (18)

$$[f_1 = (k_\mu k_\nu - \frac{1}{3} k^2 \delta_{\mu\nu}) \chi(\kappa), \mu, \nu = 1, 2, 3]$$

erhält man die allgemeine Lösung der Gleichung (11) in der Form

$$f_1 = F_1 + F_2,$$

wobei für uns unwesentliche Lösungen¹⁾ von (11) weggelassen sind. F_1 und F_2 sind Funktionen von k_μ ($\mu = 1, 2, 3$) und k , und zwar F_1 linear in k_μ und F_2 quadratisch in k_μ .

So ergibt sich

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} = -[\Delta_1 F_1 + 3\Delta_2 F_2]. \quad (15a)$$

Daraus erhalten wir die endgültige Gleichung

$$\begin{aligned} & -\frac{h}{m} \frac{\partial f_0}{\partial U} \left[-e \sum_\mu X_\mu k_\mu + \frac{kT}{A} \sum_\mu k_\mu \frac{\partial A}{\partial x_\mu} + \frac{U}{T} \sum_\mu k_\mu \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \right. \\ & \left. + \frac{h^2}{2m} \sum_{\mu, \nu} (k_\mu k_\nu - \frac{1}{3} k^2 \delta_{\mu\nu}) \left(\frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\nu} + \frac{\partial k_\nu^0}{\partial x_\mu} \right) \right] = -[\Delta_1 F_1 + 3\Delta_2 F_2] \quad (11a) \end{aligned}$$

mit den partikularen Lösungen

$$F_1 = -\frac{h}{m} \frac{\partial f_0}{\partial U} \left[e \sum_\mu X_\mu k_\mu - \frac{kT}{A} \sum_\mu k_\mu \frac{\partial A}{\partial x_\mu} - \frac{U}{T} \sum_\mu k_\mu \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \right] / \Delta_1, \quad (21)$$

$$F_2 = \frac{h^3}{2m^2} \frac{\partial f_0}{\partial U} \left[\sum_{\mu, \nu} (k_\mu k_\nu - \frac{1}{3} k^2 \delta_{\mu\nu}) \left(\frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\nu} + \frac{\partial k_\nu^0}{\partial x_\mu} \right) \right] / 3\Delta_2. \quad (22)$$

II. Elektrische und Wärmeleitung. Wir nehmen jetzt an, daß der stationäre elektrische Strom oder Wärmestrom in der x_1 -Richtung fließt,

¹⁾ Die ausführliche Behandlung von (11) siehe J. H. Jeans, l. c.

wobei von der Strömung des Gases abgesehen wird, d. h. daß $k_\mu^0 = 0$ ist. Dann folgt aus (9) und (21), da $F_2 = 0$ ist,

$$i_{x_1} = \frac{2h}{m} e \left\{ \int \int \int k_1 f_1 dk_1 dk_2 dk_3 \right. \\ \left. = \frac{16\pi e (2m)^{1/2}}{3h^2} \left\{ L_1 \left[e X_1 - \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x_1} \right] - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} L_2 \right\} \right\} \quad (23)$$

und der Wärmestrom

$$\omega_{x_1} = \frac{2h}{m} \left\{ \int \int \int k_1 \varepsilon_k f_1 dk_1 dk_2 dk_3 \right. \\ \left. = \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \left\{ \left[e X_1 - \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x_1} \right] L_2 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} L_3 \right\} \right\} \quad (24)$$

mit der Abkürzung

$$L_1 = \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{3/2}}{A_1} d\varepsilon; \quad L_2 = \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{5/2}}{A_1} d\varepsilon; \quad L_3 = \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{7/2}}{A_1} d\varepsilon. \quad (25)$$

Für die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich dann sofort

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 (2m)^{1/2}}{3h^3} L_1. \quad (26)$$

Um die Wärmeleitfähigkeit zu bekommen, setzen wir zuerst $i_{x_1} = 0$; daraus folgt aus (23)

$$e X_1 = \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x_1} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} \frac{L_2}{L_1} \quad (27)$$

und aus (24) und (27)

$$\omega_{x_1} = \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \frac{L_2}{T} \left[\frac{L_2}{L_1} - \frac{L_3}{L_2} \right] \frac{\partial T}{\partial x_1}. \quad (28)$$

Nun ist der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient definiert durch

$$\omega_{x_1} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_1}.$$

Also ist

$$\kappa = \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \frac{L_2}{T} \left[\frac{L_3}{L_2} - \frac{L_2}{L_1} \right]. \quad (29)$$

Ferner ergibt sich das Wiedemann-Franzsche Gesetz

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{e^2 T^2} \frac{L_2}{L_1} \left[\frac{L_3}{L_2} - \frac{L_2}{L_1} \right]. \quad (30)$$

Diffusion. Für diesen Prozeß nehmen wir an, daß k_μ^0 ($\mu = 1, 2, 3$) konstant ist und X_μ ($\mu = 1, 2, 3$) = 0. Dann ergibt sich aus (23) für den Elektronenstrom in der Richtung x_1

$$= - \frac{16\pi (2m)^{1/2}}{3h^3} \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial n} L_1 \frac{\partial n}{\partial x_1}. \quad (31)$$

Die Diffusionskonstante D ist durch den Koeffizienten von $-\frac{\partial n}{\partial x_1}$ in (31) definiert:

$$D = \frac{16 \pi (2m)^{1/2} k T}{3 h^3} \frac{\partial A}{\partial n} L_1. \quad (32)$$

Viskosität. Die Temperatur und die Dichte sind an jedem Punkt des Gases konstant und $X_\mu (\mu = 1, 2, 3) = 0$; die Strömung des Elektronengases ändert sich dagegen langsam.

Rechnet man jetzt den Druck aus Formel (4), so ist

$$P_{x_1 x_1} = \frac{n h^2}{m} \overline{K_{x_1}^2} = \frac{2 h^2}{m} \int f K_{x_1}^2 dk_1 dk_2 dk_3. \quad (33)$$

Da $F_1 = 0$ ist, so ergibt sich aus (22) und (33) nach einer leichten Umformung

$$P_{x_1 x_1} = p - \frac{2^{11/2} \pi m^{1/2}}{45 h^2} \left[2 \frac{\partial k_1^0}{\partial x_1} - \frac{2}{3} \sum_\mu \frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\mu} \right] \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{5/2}}{\Delta_2} d\varepsilon. \quad (34)$$

Hierin ist p der gewöhnliche Gasdruck. Das zweite Glied ist der hydrodynamische Druck, der wegen der Strömung des Gases über den hydrostatischen Druck superponiert ist. Für die $P_{\mu\nu}$ ergeben sich auch entsprechende Formeln.

Der Viskositätskoeffizient η ist durch die Gleichung definiert:

$$P_{x_1 x_1} = p - \eta \frac{h}{m} \left[2 \frac{\partial k_1^0}{\partial x_1} - \frac{2}{3} \sum_\mu \frac{\partial k_\mu^0}{\partial x_\mu} \right]. \quad (35)$$

Ein Vergleich von (34) und (35) ergibt

$$\eta = \frac{2^{11/2} \pi m^{3/2}}{45 h^3} \int - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon^{5/2}}{\Delta_2} d\varepsilon. \quad (36)$$

Die freie Weglänge der Elektronen ergibt sich aus

$$l = \frac{h k}{m \Delta_1}. \quad (37)$$

Bisher haben wir die Formeln für die verschiedenen Transportphänomene ganz allgemein für ein beliebiges Potentialfeld entwickelt. Um nun weiter zu kommen, muß man irgendeine Annahme über die Form des Potentialfeldes zwischen Ionen und Elektronen machen.

Prinzipiell könnte man die Rechnung mit dem Hartreeschen oder Fermischen Potential durchführen. Wir werden uns aber hier für das uns anzuwendende Problem mit einem Potential von der Form

$$V = \frac{z e^2}{r} e^{-r/b} \quad (38)$$

begnügen, wo ze die Ladung des Ions ist und b die sogenannte Abschirmungskonstante bedeutet, die für die Ausdehnung des Ions maßgebend ist. Die Abschirmung des Coulomb-Feldes in (38) kommt daher, daß das Feld des Ions infolge der Ladungen der freien Elektronen verschwindet in Ent-

fernungen, die von derselben Größenordnung wie die mittleren Abstände zwischen den Ionen sind.

Nun ist das Matricelement $V_{kk'}$ für das Potentialfeld (38) von Wentzel¹⁾ gegeben. Es ist nämlich:

$$V_{kk'} = \frac{4\pi z e^2}{\frac{1}{b^2} + (4\pi k \sin \Theta/2)^2} = \frac{z e^2}{4\pi k^2} \frac{1}{\gamma + x} \quad (39)$$

$$\gamma = \frac{1}{16\pi^2 k^2 b^2}, \quad x = \sin^2 \Theta/2, \quad (40)$$

woraus folgt nach (17) und (20):

$$\Delta_1 = \frac{\pi z^2 e^4 n^+ J_1}{(2m)^{1/2} \varepsilon^{3/2}}, \quad \Delta_2 = \frac{\pi z^2 e^4 n^+ J_2}{(2m)^{1/2} \varepsilon^{3/2}}, \quad (41)$$

worin

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \int_0^1 \frac{x dx}{(\gamma + x)^2} = \log \frac{\gamma + 1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma + 1}, \\ J_2 &= \int_0^1 \frac{x(1-x)}{(\gamma + x)^2} dx = (2\gamma + 1) \log \frac{\gamma + 1}{\gamma} - 2. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

In die verschiedenen Ausdrücke für die Transportphänomene eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{32m}{3h^3 z^2 e^2 n^+ J_1} M_1; \quad \kappa = \frac{32m}{3h^3 z^2 e^4 n^+ J_1} \cdot \frac{M_2}{T} \left[\frac{M_3}{M_2} - \frac{M_2}{M_1} \right], \\ \frac{\kappa}{\sigma T} &= \frac{1}{T^2 e^2} \frac{M_2}{M_1} \left[\frac{M_3}{M_2} - \frac{M_2}{M_1} \right]; \quad D = \frac{32m}{3h^3 z^2 e^4 n^+ J_1} \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial n} M_1, \\ \eta &= \frac{64m^2}{45h^3 z^2 e^4 n^+ J_2} M_2; \quad l = \frac{2\varepsilon^2}{\pi z^2 e^4 n^+ J_1}. \end{aligned}$$

Hierin sind:

| | Nicht entartet für $A \ll 1$ | Entartet für $A \gg 1$ |
|--|---------------------------------|---|
| $M_1 = \int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^3 d\varepsilon =$ | $3\alpha (kT)^{3/2}$ | $= \varepsilon_0^3 + \pi^2 k^2 T^2 \varepsilon_0$ |
| $M_2 = \int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^4 d\varepsilon =$ | $12\alpha (kT)^{5/2}$ | $= \varepsilon_0^4 + 2\pi^2 k^2 T^2 \varepsilon_0^2$ |
| $M_3 = \int -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon^5 d\varepsilon =$ | $60\alpha (kT)^{7/2}$ | $= \varepsilon_0^5 + \frac{10}{3}\pi^2 k^2 T^2 \varepsilon_0^3$ |
| $\alpha = \frac{n h^3}{(2\pi m)^{3/2}}, \quad \varepsilon_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}.$ | | |

¹⁾ G. Wentzel, ZS. f. Phys. 40, 590, 1926.

Die so gewonnenen Formeln für die Transportphänomene sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| | Nicht entartet $A \ll 1$ | | Entartet $A \gg 1$ |
|------------------------------|---|---|--|
| Elektrische Leitfähigkeit | $\frac{2^{7/2} k^{3/2} T^{3/2} n}{\pi^{3/2} z^2 e^2 m^{1/2} J_1 n^+}$ | $\frac{T^{3/2}}{z J_1}$ E. S. U $\frac{T^{3/2}}{z J_1}$ (Ohm cm) ⁻¹ | $\frac{3 h^3 n^2}{16 \pi^2 z^2 e^2 m^2 J_1 n^+}$ $= 1,73 \cdot 10^{16} \frac{\rho}{A J_1}$ E. S. U $= 1,93 \cdot 10^4 \frac{\rho}{A J_1}$ (Ohm cm) ⁻¹ |
| Wärme- Leitfähigkeit | $\frac{2^{11/2} k^{7/2} T^{5/2} n}{\pi^{3/2} z^2 e^4 m^{1/2} J_1 n^+}$ | $\frac{T^{5/2}}{z J_1}$ E. S. U $\frac{T^{5/2}}{z J_1}$ Calorien | $\frac{h^3 k^2 T n^2}{16 z^2 e^4 m^2 n^+}$ $= 4,72 \cdot 10^3 \frac{\rho T}{A J_1}$ E. S. U $= 1,13 \cdot 10^{-4} \frac{\rho T}{A J_1}$ Calorien |
| Diffusion | $\frac{2^{7/2} k^{5/2} T^{5/2}}{\pi^{3/2} z^2 e^4 m^{1/2} J_1 n^+}$ | $\frac{T^{5/2} A}{z^2 \rho J_1}$ E. S. U | $\frac{\rho^{2/3}}{z^{1/3} A^{2/3} J_1}$ E. S. U |
| Viskosität | $\frac{2^{13/2} k^{5/2} T^{5/2} m^{1/2} n}{15 \pi^{3/2} z^2 e^4 J_2 n^+}$ | $\frac{T^{5/2}}{z J_2}$ E. S. U | $\frac{z^{2/3} \rho^{5/3}}{A^{5/3} J_2}$ E. S. U $= 3,76 \cdot 10^{-4} \frac{z^{2/3} \rho^{5/3}}{A^{5/3} J_2}$ E. S. U |

z = die Anzahl der freien Elektronen pro Atom, m_H = Masse des Wasserstoffatoms, A = das Atomgewicht des Elements,

$$\rho = \text{Dichte der Materie, } n = n^+ z; n^+ = \frac{\rho}{A m_H}.$$

$$\text{Ferner sind: } \left(\frac{\kappa}{\sigma T}\right)_{\text{nicht ent.}} = 4 \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2, \quad \left(\frac{\kappa}{\sigma T}\right)_{\text{ent.}} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2, \quad (43)$$

$$\bar{l}_{\text{nicht ent.}} = 1,44 \cdot 10^{-18} \frac{A T^2}{z^2 \varrho J_1} \text{ cm}, \quad \bar{l}_{\text{ent.}} = 1,48 \cdot 10^{-8} \frac{\varrho^{1/3}}{z^{2/3} A^{1/3} J_1} \text{ cm}. \quad (44)$$

III. Die hier entwickelten Formeln lassen sich auf die Transportphänomene der Materie im Innern der Sterne anwenden. Die Riesen- und Zwergsterne stellen die Fälle dar, in denen die Elektronen nicht entartet sind, während in den Weißen Zwergen die Elektronen entartet sind.

Für die numerische Rechnung setzen wir zweckmäßig an, wie üblich in der Astrophysik:

$$n = \frac{\varrho}{\mu m_H (1 + f)},$$

wo $\mu (= \frac{A}{z+1})$ das mittlere Molekulargewicht pro Teilchen und

$f = \frac{\text{Zahl der Ionen}}{\text{Zahl der freien Elektronen}}$ sind. Die folgende Tabelle enthält die Er-

gebnisse der numerischen Rechnung für das Zentrum der typischen Sterne, in der angenommen wurde, daß nur vollständig ionisierte Eisenatome vorhanden sind ($\mu = 2,1$, $z = 26$, $A = 56$). Für den Modellriesenstern gilt dagegen $\mu = 1,9$, $z = 25$, $A = 50$. Die letzte Kolonne der Tabelle enthält die Werte von J_1 und J_2 für die obere Grenze der Abschirmungskonstanten

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{A m_H}{\varrho} \right)^{1/3} = \frac{1}{2} \quad (\text{der mittlere Abstand zwischen den Ionen}),$$

was wegen des hohen Ionisationsgrades und der daraus folgenden großen Elektronendichte eine gute Annäherung für b sein dürfte. Wir kommen so in größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit Chapman¹⁾, Persico²⁾ und Kothari³⁾.

| | ϱ_c g/cm ³ | $T_c \cdot 10^{-6}$ in Grad | σ_c Ohm cm |
|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|
| Sonne | 76,5 | 39,5 | $\frac{5,2 \cdot 10^6}{J_1} = 8,2 \cdot 10^5$ |
| Capella | 0,1234 | 9,08 | $\frac{5,7 \cdot 10^5}{J_1} = 6,3 \cdot 10^4$ |
| Modell-Riesenstern ¹⁾ . . | 0,1 | 7 | $\frac{3,9 \cdot 10^5}{J_1} = 4,4 \cdot 10^4$ |
| Modell-Weiße Zwerge ²⁾ . | $1,36 \cdot 10^6$ | 13,7 | $\frac{4,9 \cdot 10^8}{J_1} = 1,1 \cdot 10^8$ |

¹⁾ S. Chapman, Monthly Notices, l. c. — ²⁾ E. Persico, ebenda 86. 93, 1926. — ³⁾ D. S. Kothari, ebenda l. c.

| | $\frac{z_c}{\text{Kalorien}}$ | η_c/q_c | J_1 | J_2 |
|--------------------------------------|---|---------------------------|-------|-------|
| Sonne | $\frac{1,5 \cdot 10^6}{J_1} = 2,4 \cdot 10^6$ | $\frac{0,7}{J_2} = 0,13$ | 6,3 | 5,3 |
| Capella | $\frac{3,7 \cdot 10^4}{J_1} = 4,1 \cdot 10^3$ | $\frac{11}{J_2} = 1,3$ | 9,1 | 8,1 |
| Modell-Riesenstern ¹⁾ . . | $\frac{1,9 \cdot 10^4}{J_1} = 2,1 \cdot 10^3$ | $\frac{7,2}{J_2} = 0,91$ | 8,9 | 7,9 |
| Modell-Weiße Zwerge ²⁾ . | $\frac{3,9 \cdot 10^7}{J_1} = 9,1 \cdot 10^6$ | $\frac{0,05}{J_2} = 0,01$ | 4,3 | 3,3 |

Es ist zu bemerken, daß die oben abgeleiteten Formeln dem Anteil des Transports entsprechen, der von den freien Elektronen herrührt. Dem Anteil von Ionen könnte man in derselben Weise Rechnung tragen. Die Ergebnisse sind im wesentlichen dieselben, wie sie von Chapman und Kothari diskutiert worden sind. Ferner sind die obigen Ergebnisse aus dem Rutherfordschen Streugesetz abgeleitet. Unsere Formeln gelten also nur für das Zentrum der Sterne, wo die Elektronengeschwindigkeit groß genug ist und daher keine Komplikationen durch den Ramsauer-Effekt auftreten. Für das Äußere und die Atmosphäre dürfen unsere Formeln nicht ohne weiteres angewendet werden, da eben hier wegen der kleinen Elektronengeschwindigkeit von etwa einigen Volt der Ramsauer-Effekt nicht zu vernachlässigen ist.

Die obigen Rechnungen lassen noch eine Anwendung zu auf die Erscheinungen in den flüssigen Metallen bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt, die einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben soll.

Es ist mir eine große Freude, an dieser Stelle Herrn Prof. Heisenberg für seine Gastfreundschaft und für sein dauerndes Interesse an meiner Arbeit herzlichst danken zu können. Ebenso danke ich meinen Freunden Herrn Kroll und Herrn Titeica für viele Diskussionen über diese Arbeit.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

¹⁾ S. Chapman, Monthly Notices l. c. — ²⁾ D. S. Kothari, ebenda, l. c.